

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**(19)【発行国】**

日本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUING COUNTRY]

Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(12)[GAZETTE CATEGORY]

Laid-open Kokai Patent (A)

(11)【公開番号】特開
2002-49156(P2002-49156A)**(11)[KOKAI NUMBER]**Unexamined Japanese Patent
2002-49156(P2002-49156A)**(43)【公開日】**

平成14年2月15日 (2002. 2. 15)

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]

February 15, Heisei 14 (2002. 2. 15)

(54)【発明の名称】

ポジ型フォトレジスト組成物

(54)[TITLE OF THE INVENTION]

Positive type photo-resist composition

(51)【国際特許分類第7版】

G03F 7/039 601

(51)[IPC INT. CL. 7]

G03F 7/039 601

C08F212/14

C08F212/14

C08K 5/00

C08K 5/00

5/16

5/16

13/08

13/08

C08L 25/18

C08L 25/18

G03F 7/004 501

G03F 7/004 501

504

504

H01L 21/027

H01L 21/027

[F I]

G03F 7/039 601

[FI]

G03F 7/039 601

C08F212/14	C08F212/14
C08K 5/00	C08K 5/00
5/16	5/16
13/08	13/08
C08L 25/18	C08L 25/18
G03F 7/004 501	G03F 7/004 501
504	504
H01L 21/30 502 R	H01L 21/30 502 R

【審査請求】 未請求

[REQUEST FOR EXAMINATION] No

【請求項の数】 4

[NUMBER OF CLAIMS] 4

【出願形態】 O L

[FORM OF APPLICATION] Electronic

【全頁数】 30

[NUMBER OF PAGES] 30

(21) 【出願番号】

(21)[APPLICATION NUMBER]

特	願	Japanese	Patent	Application
2000-234733(P2000-234733)		2000-234733(P2000-234733)		

(22) 【出願日】

(22)[DATE OF FILING]

平成 12 年 8 月 2 日 (2000. 8. 2)	August 2, Heisei 12 (2000. 8. 2)
8. 2)	

(71) 【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

[ID CODE]

000005201

000005201

【氏名又は名称】

[NAME OR APPELLATION]

富士写真フィルム株式会社

Fuji Photo Film Co., Ltd.

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72)【発明者】

【氏名】

藤森 亨

【住所又は居所】

(72)[INVENTOR]

[NAME OR APPELLATION]

Fujimori Toru

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72)【発明者】

【氏名】 丹 史郎

【住所又は居所】

(72)[INVENTOR]

[NAME OR APPELLATION] Tan Shiro

[ADDRESS OR DOMICILE]

(74)【代理人】

(74)[AGENT]

【識別番号】

100105647

[ID CODE]

100105647

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】

小栗 昌平 (外4名)

[NAME OR APPELLATION]

Oguri Masahira (and 4 others)

【テーマコード (参考)】

2H025

4J002

4J100

[THEME CODE (REFERENCE)]

2H025

4J002

4J100

【F ターム (参考)】

2H025 AA02 AA09 AB16 AC04
AD03 BE00 BE07 BE10 BF15
BG00 CB45 CC04 CC20 FA17

[F TERM (REFERENCE)]

2H025 AA02 AA09 AB16 AC04 AD03 BE00
BE07 BE10 BF15 BG00 CB45 CC04 CC20
FA17

4J002 BC121 ER028 EU008 4J002 BC121 ER028 EU008 EU048 EU078
 EU048 EU078 EU118 EU128 EU118 EU128 EU138 EU186 EU216 EU238
 EU138 EU186 EU216 EU238 EV216 EV236 EV256 EV296 EV318 EX007
 EV216 EV236 EV256 EV296 FD206 FD208 FD317 GP03
 EV318 EX007 FD206 FD208 4J100 AB02T AB07P AB07Q AB07R AB07S
 FD317 GP03 AL03S BA02P BA02Q BA03R BA11Q BA15Q
 4J100 AB02T AB07P AB07Q BA15S BA51Q BC04P BC04Q BC43Q CA03
 AB07R AB07S AL03S BA02P CA05 CA06 JA38
 BA02Q BA03R BA11Q BA15Q
 BA15S BA51Q BC04P BC04Q
 BC43Q CA03 CA05 CA06
 JA38

(57)【要約】

(57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]

【課題】

限界解像力、現像欠陥、リニアリティ及びドライエッチング耐性の4点で良化したポジ型フォトトレジスト組成物を提供すること。

[SUBJECT OF THE INVENTION]

Provide positive type photo-resist composition improved by four points, marginal resolving power, image development defect, linearity, and dry etching resistance.

【解決手段】

特定の2種のアセタール構造を有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大するポリマー、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び溶剤を含有するポジ型フォトトレジスト組成物。

[PROBLEM TO BE SOLVED]

Compound which generates acid by irradiation of polymer in which it has repeating unit which has two kinds of specific acetal structure, effect of acid degrades into, and solubility with respect to alkali developing solution increases, actinic light, or radiation, and positive type photo-resist composition containing solvent.

【特許請求の範囲】

[CLAIMS]

【請求項1】

[CLAIM 1]

(a) 下記一般式 (I)、(I I) 及び (I I I) で表される繰り返し単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大するポリマー、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び (c) 溶剤を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

(a) Polymer in which it has repeating unit expressed with the following general formula (I) and (II) and (III), effect of acid degrades, and solubility with respect to alkali developing solution increases,

(b) Compound which generates acid by irradiation of actinic light or radiation, and

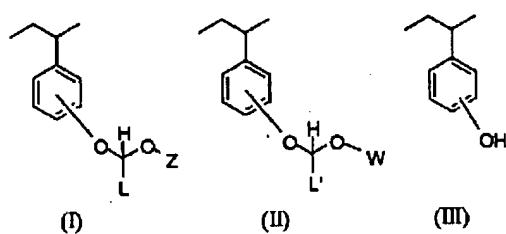
(c) Solvent

It contains these.

Positive type photo-resist composition characterized by the above-mentioned.

【化 1】

[FORMULA 1]



上記式中、Lは、水素原子、置換されていてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。Zは、置換されていてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。L'は、Lと同義である。Wは、Zと同義である。ZとL、WとL'は、互いに結合して5又は6員環を形成してもよい。ただし、ZとWが同一となることはない。

In the above formula, L expresses hydrogen atom, linear, branched or cyclic alkyl group which may be substituted, or aralkyl group which may be substituted.

Z expresses linear, branched or cyclic alkyl group which may be substituted, or aralkyl group which may be substituted.

L' is synonymous with L.

W is synonymous with Z.

It may bond together mutually and Z, L, W, and L' may form 5 or 6 member ring.

However, Z and W do not become the same.

【請求項 2】

Wが、脂環式基又は芳香族基を有する基であることを特徴とする請求項 1 記載のポジ型フォトレジスト組成物。

[CLAIM 2]

W is group which has alicyclic group or aromatic group.
Positive type photo-resist composition of Claim 1 characterized by the above-mentioned.

【請求項 3】

更に、(d) シリコン系及び／またはフッ素系界面活性剤を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

[CLAIM 3]

Furthermore, (d) Positive type photo-resist composition of Claim 1 or 2 characterized by including silicon type and/or fluoro-surfactant.

【請求項 4】

更に、(e) 塩基性化合物を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

[CLAIM 4]

Furthermore, (e) Positive type photo-resist composition in any one of Claim 1-3 characterized by including basic compound.

【発明の詳細な説明】

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

【0001】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配線板、液晶パネル等の製造に好適に用いることができるポジ型フォトレジスト組成物に関する。

[TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]

This invention relates to positive type photo-resist composition which can be used conveniently for manufacture of semiconductor-integrated-circuit element, mask for integrated circuit manufacture, printed wiring board, liquid crystal panel, etc.

【0002】

[0002]

【従来の技術】

ポジ型感光性樹脂組成物として、米国特許第 4,491,628 号明細書、欧州特許第 29,139 号明細書等に記載されている化学増幅系ポジレジスト組成物がある。化学増幅型ポジレジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

[PRIOR ART]

As a positive type photosensitive resin composition, there exists chemical-amplification type positive resist composition described by US Patent 4,491,628 and EP Patent 29,139 grade.

Chemical-amplification type positive resist composition lets exposure part form acid by irradiation of radiations, such as extreme ultraviolet radiation.

It is pattern formation material which changes solubility with respect to developing solution of irradiation part of active radiation, and non-irradiation part, and forms pattern on base plate according to reaction which sets this acid as catalyst.

【0003】

特開平 2-19847 号公報にはポリ (p-ヒドロキシスチレン) のフェノール性ヒドロキシル基を全部あるいは部分的にテトラヒドロピラニル基で保護した樹脂を含有することを特徴とするフォトレジスト組成物が開示されている。

[0003]

In Unexamined-Japanese-Patent No. 2-19847, it contains resin which protected poly (p-hydroxy styrene) phenolic hydroxyl group by tetrahydro pyranyl group in all or part.

Photo-resist composition characterized by the above-mentioned is disclosed.

【0004】

特開平 4-219757 号公報には同様にポリ (p-ヒドロキシスチレン) のフェノール性ヒドロキシル基の 20 ~ 70 % がアセタール基で置換された樹脂を含有することを特徴とするフォトレジスト組成物が開示されている。

[0004]

In Unexamined-Japanese-Patent No. 4-219757, 20 to 70% of poly (p- hydroxy styrene) phenolic hydroxyl group contains similarly resin substituted with acetal group.

Photo-resist composition characterized by the above-mentioned is disclosed.

【0005】

更に、特開平5－249682号公報にも同様のアセタール保護された樹脂を用いたフォトレジスト組成物が開示されている。

[0005]

Furthermore, photo-resist composition using the similar resin also as Unexamined-Japanese-Patent No. 5-249682 by which acetal protection was made is disclosed.

【0006】

また、特開平8－123032号公報にはアセタール基で置換された基を含む三元共重合体を用いたフォトレジスト組成物が示されている。

[0006]

Moreover, photo-resist composition using ternary polymer which contains in Unexamined-Japanese-Patent No. 8-123032 group substituted with acetal group is shown.

【0007】

更に、特開平5－113667号公報、特開平6－2661112号公報、特開平6－2896608号公報、特開平7－209868号公報にはヒドロキシスチレンと(メタ)アクリレート共重合体よりなるフォトレジスト組成物が開示されている。

[0007]

Furthermore, photo-resist composition which is made up of hydroxy styrene and (meth)acrylate copolymer is disclosed by Unexamined-Japanese-Patent No. 5-113667, 6-266112, 6-289608, 7-209868.

【0008】

また、特開平9－297396号公報には、酸により分解し得る基を有する重合体、感放射線性酸発生剤、フェノール性水酸基を有する分子量1000未満の化合物中のフェノール性水酸基の水素原子をアセタール化した化合物、並びに酸拡散制御材を含有する感光性樹脂組成物が記載されている。この組成物は

[0008]

Moreover, polymer and radiation sensitive acid generating agent which have group which may be disassembled with acid, compound which acetylated hydrogen atom of phenolic hydroxyl group in with a molecular weight of less than 1000 which has phenolic hydroxyl group compound, and photosensitive resin composition containing acid diffusion control material are described by Unexamined-Japanese-Patent No. 9-297396.

コンタクトホールの解像力、断面形状、及びフォーカス許容性に優れることが記載されている。

【0009】

[0009]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のポジ型フォトトレジスト組成物は、限界解像力、現像欠陥、リニアリティ及びドライエッチング耐性の4点で必ずしも充分な成果は得られていなかった。

[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]

However, result with positive type photo-resist composition of past not necessarily sufficient by four points, marginal resolving power, image development defect, linearity, and dry etching resistance, was not obtained.

【0010】

[0010]

本発明の目的は、限界解像力、現像欠陥、リニアリティ及びドライエッチング耐性の4点で良化したポジ型フォトトレジスト組成物を提供することにある。

Objective of the invention is providing positive type photo-resist composition improved by four points, marginal resolving power, image development defect, linearity, and dry etching resistance.

【0011】

[0011]

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明に係わるポジ型フォトトレジスト組成物は下記構成である。

(1) (a) 下記一般式 (I)、

(II) 及び (III) で表される繰り返し単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大するポリマー、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する

[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]

That is, positive type photo-resist composition concerning this invention is the following composition.

(1)

(a) Polymer in which it has repeating unit expressed with the following general formula (I) and (II) and (III), effect of acid degrades into, and solubility with respect to alkali developing solution increases, (b) Compound which generates acid by irradiation of actinic light or

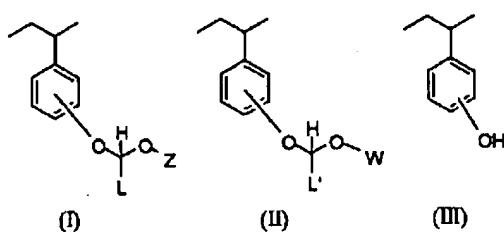
化合物、及び (c) 溶剤を含有 radiation, and
することを特徴とするポジ型フ (c) Contain solvent.
オトレジスト組成物。 Positive type photo-resist composition
characterized by the above-mentioned.

[0 0 1 2]

[0012]

【化2】

FORMULA 21



[0 0 1 3]

上記式中、Lは、水素原子、置換されていてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。Zは、置換されていてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。L'は、Lと同義である。Wは、Zと同義である。ZとL、WとL'は、互いに結合して5又は6員環を形成してもよい。ただし、ZとWが同一となることはない。

〔0013〕

In the above formula, L expresses hydrogen atom, linear, branched or cyclic alkyl group which may be substituted, or aralkyl group which may be substituted.

Z expresses linear, branched or cyclic alkyl group which may be substituted, or aralkyl group which may be substituted.

L' is synonymous with L.

W is synonymous with Z.

It may bond together mutually and Z, L, W, and L' may form 5 or six-membered ring.

However, Z and W do not become the same.

[0014]

[0014]

(2) Wが、脂環式基又は芳香族基を有する基であることを特徴とする上記(1)記載のポジ型フォトトレジスト組成物。

(3) 更に、(d)シリコン系及び／またはフッ素系界面活性剤を含むことを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のポジ型フォトトレジスト組成物。

(4) 更に、(e)塩基性化合物を含むことを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型フォトトレジスト組成物。

(2) W is group which has alicyclic group or aromatic group.
Positive type photo-resist composition given in said (1) characterized by the above-mentioned.

(3) Furthermore, (d) Positive type photo-resist composition given in said (1) or (2) characterized by including silicon type and/or fluoro-surfactant.

(4) Furthermore, (e) Positive type photo-resist composition in any one of said (1)-(3) characterized by including basic compound.

【0015】

[0015]

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明のポジ型フォトトレジスト組成物は、上記一般式(I)、(II)及び(III)で表される繰り返し単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大するポリマー(a)、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物(b)及び溶剤(c)を少なくとも含有する。

[EMBODIMENT OF THE INVENTION]

Hereafter, it demonstrates this invention in detail.

Positive type photo-resist composition of this invention has repeating unit expressed with above-mentioned general formula (I) and (II) and (III), it contains at least compound (b) and solvent (c) which generate acid by irradiation of polymer (a) in which effect of acid degrades into and solubility with respect to alkali developing solution increases, actinic light, or radiation.

【0016】

[0016]

以下、本発明のポジ型フォトトレジスト組成物に配合される各成分につき説明する。

(a) 上記一般式(I)、(II)及び(III)で表される繰り

Hereafter, it demonstrates each component mixed with positive type photo-resist composition of this invention.

(a) It has repeating unit expressed with above-mentioned general formula (I) and (II)

返し単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大するポリマー（以下、「酸分解性ポリマー（a）」ともいう）

and (III), polymer in which effect of acid degrades into and solubility with respect to alkali developing solution increases (henceforth "acidolyses property polymer (a)")

【0017】

本発明で使用される酸分解性ポリマー(a)は、下記一般式(I)、(II)及び(III)で表される繰り返し単位を有する。

[0017]

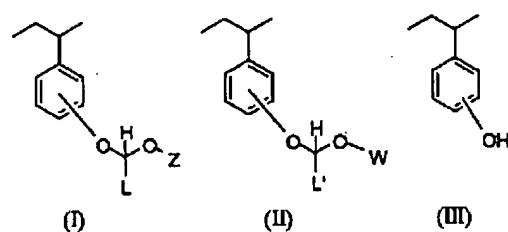
Acidolyses property polymer (a) used by this invention has repeating unit expressed with the following general formula (I) and (II) and (III).

[0018]

[0018]

【化3】

[FORMULA 3]



[0.019]

上記式中、Lは、水素原子、置換されていてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。Zは、置換されていてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。L'は、Lと同義

[0019]

In the above formula, L expresses hydrogen atom, linear, branched or cyclic alkyl group which may be substituted, or aralkyl group which may be substituted.

Z expresses linear, branched or cyclic alkyl group which may be substituted, or aralkyl group which may be substituted.

L' is synonymous with L.

W is synonymous with Z.

である。Wは、Zと同義である。ZとL、WとL'は、互いに結合して5又は6員環を形成してもよい。ただし、ZとWが同一となることはない。

It may bond together mutually and Z, L, W, and L' may form 5 or six-membered ring.
However, Z and W do not become the same.

【0020】

上記一般式におけるL、L'、Z及びWのアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペニル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数1～20個の直鎖、分岐あるいは環状のものが挙げられる。

[0020]

As L in above-mentioned General formula, L', and an alkyl group of Z and W, C1-C20 linear, branched or cyclic one, such as methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, n-butyl group, isobutyl group, t- butyl group, pentyl group, cyclopentyl group, hexyl group, cyclohexyl group, octyl group, and dodecyl, is mentioned.

【0021】

L、L'、Z及びWのアルキル基が有しうる好ましい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、ピロリドン残基等のヘテロ環残基などが挙げられ、好ましくは、炭素数1～2以下である。

[0021]

As a desirable substituent which L, L', and alkyl group of Z and W may have, heterocyclic-ring residues, such as alkyl group, alkoxy group, hydroxyl group, halogen atom, nitro group, acyl group, acyloxy group, acylamino group, sulfonyl amino group, alkylthio group, arylthio group, aralkyl thio group, thiophene carbonyloxy group, thiophene methyl carbonyloxy group, and pyrrolidone residue, etc. are mentioned, preferably, it is below C12.

【0022】

[0022]



置換基を有するアルキル基として、例えばシクロヘキシルエチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、アルキルカルボニルオキシエチル基、アリールカルボニルオキシエチル基、アラルキルカルボニルオキシエチル基、アルキルオキシメチル基、アリールオキシメチル基、アラルキルオキシメチル基、アルキルオキシエチル基、アリールオキシエチル基、アラルキルオキシエチル基、アルキルチオメチル基、アリールチオメチル基、アラルキルチオメチル基、アルキルチオエチル基、アリールチオエチル基、アラルキルチオエチル基等が挙げられる。

【0023】

これらの基におけるアルキルは特に限定されないが、鎖状、環状、分岐状のいずれでもよく、更に前述のアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有してもよい。

【0024】

上記アルキルカルボニルオキシエチル基の例としては、シクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、t-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、n-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。

As an alkyl group which has substituent, for example, cyclohexyl ethyl group, alkyl carbonyloxymethyl group, alkyl carbonyl oxyethyl group, aryl carbonyl oxyethyl group, aralkyl carbonyl oxyethyl group, alkyl oxy-methyl group, aryl oxy-methyl group, aralkyl oxy-methyl group, alkyl oxyethyl group, aryl oxyethyl group, aralkyl oxyethyl group, alkylthio methyl group, arylthio methyl group, aralkyl thio methyl group, alkylthio ethyl group, arylthio ethyl group, aralkyl thio ethyl group, etc. are mentioned.

[0023]

Although alkyl in particular in these groups are not limited, chain-like and annular and branched any are sufficient as it, and it may have substituents, such as the furthermore above-mentioned alkyl group and alkoxy group.

[0024]

As an example of the above-mentioned alkyl carbonyl oxyethyl group, it can mention cyclohexyl carbonyl oxyethyl group, t- butyl cyclohexyl carbonyloxy ethyl group, n- butyl cyclohexyl carbonyloxy ethyl group, etc.

【0025】

アリールも特に限定されないが、一般的にフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基のような炭素数6～14のものが挙げられ、更に前述のアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有してもよい。上記アリールオキシエチル基の例としては、フェニルオキシエチル基、シクロヘキシルフェニルオキシエチル基等を挙げができる。

[0025]

Although aryl in particular is not limited, either, generally C6-14 one like phenyl group, xylyl group, tolyl group, cumenyl group, naphthyl group, and anthracenyl group is mentioned, and it is sufficient to have substituents, such as the furthermore above-mentioned alkyl group and alkoxy group.

As an example of the above-mentioned aryl oxyethyl group, it can mention phenyl oxyethyl group, cyclohexyl phenyl oxyethyl group, etc.

【0026】

アラルキルも特に限定されないが、ベンジル基などを挙げることができる。上記アラルキルカルボニルオキシエチル基の例としては、ベンジルカルボニルオキシエチル基等を挙げができる。

[0026]

It can mention benzyl group etc., although aralkyl in particular is not limited, either.

As an example of the above-mentioned aralkyl carbonyl oxyethyl group, it can mention benzyl carbonyl oxyethyl group etc.

【0027】

一般式におけるL、L'、Z及びWのアラルキル基としては、例えば、置換又は未置換のベンジル基、置換又は未置換のフェニル基などの炭素数7～15個のものを挙げができる。

[0027]

As L in General formula, L', and an aralkyl group of Z and W, it can mention C7-C15 one, such as substitution or un-substituted benzyl group, substitution, or un-substituted phenethyl group, for example.

【0028】

アラルキル基への好ましい置換基としてはアルコキシ基、水酸

[0028]

As a desirable substituent to aralkyl group, alkoxy group, hydroxyl group, halogen atom,

基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基等が挙げられ、置換基を有するアラルキル基としては、例えば、アルコキシベンジル基、ヒドロキシベンジル基、フェニルチオフェネチル基等を挙げることができる。L、L'、ZまたはWとしてのアラルキル基が有しうる置換基の炭素数の範囲は、好ましくは12以下である。

【0029】

ZとL、あるいはWとL'が互いに結合して形成する5又は6員環としては、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロフラン環等が挙げられる。本発明における酸分解性ポリマー(a)は、ZとWが同一となることはない。本発明において、好ましくはWが脂環式基又は芳香族基を有する基であることが好ましい。この場合、Zは、直鎖状あるいは分岐状のアルキル基であることが好ましい。これにより、本発明の効果が一層顕著になる。ここで、脂環式基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデカニル基等の炭素数5個～12個のものが好まし

nitro group, acyl group, acylamino group, sulfonyl amino group, alkylthio group, arylthio group, aralkyl thio group, etc. are mentioned, as an aralkyl group which has substituent, it can mention alkoxy benzyl group, hydroxy benzyl group, phenylthio phenethyl group, etc., for example. The range of carbon number of substituent which L, L', and aralkyl group as Z or W may have, becomes preferably 12 or less.

[0029]

Tetrahydropyran ring, tetrahydrofuran ring, etc. are mentioned as 5 which Z, L or W, and L' bond mutually, and form, or a six-membered ring. As for acidolyses property polymer (a) in this invention, Z and W do not become the same. In this invention, preferably it is desirable that W is group which has alicyclic group or aromatic group. In this case, as for Z, it is desirable that it is linear or branched alkyl group. Thereby, effect of this invention becomes much more remarkable. Here, as alicyclic group, one of carbon number 5-12, such as cyclopentyl group, cyclohexyl group, cyclo heptyl group, cyclooctyl group, cyclo nonyl group, and cyclo decanyl group, is desirable. Moreover, as an aromatic group, thing of carbon number 6-16, such as phenyl group and naphthyl group, is desirable, furthermore, these

い。また、芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6個～16個のものが好ましく、これらの基はたとえば、メチルフェニル基、エチルフェニル基などのように更に置換基を有していてもよい。これらの脂環式基又は芳香族基は、そのものでWに相当する基として成り立ってもよいが、アルキレン基や他の連結基を有していてもよい。Wの脂環式基又は芳香族基を有する基としては、フェノキシエチル基、シクロヘキシルフェノキシエチル基、シクロヘキシルチオエチル基、t-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、シクロヘキサノン-4-イルフェノキシエチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルエチル基、フェネチル基、ベンジル基が好ましい。Zの直鎖状あるいは分岐状のアルキル基としては、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基等が好ましい。上記のように置換アルキル基や置換アラルキル基は末端にフェニル基やシクロヘキシル基のような嵩高い基を導入することで、更にエッジラフネスの向上も認められる。

groups may have substituent like for example, methylphenyl group and ethylphenyl group.

These alicyclic groups or aromatic groups may be formed as a group which is its thing and corresponds to W.

However, it is sufficient to have alkylene group and other linking group.

As a group which has alicyclic group or aromatic group of W, phenoxyethyl group, cyclohexyl phenoxyethyl group, cyclohexyl thioethyl group, t- butyl cyclohexyl carboxyloxyethyl group, n- butyl cyclohexyl carboxyloxyethyl group, cyclohexanone- 4-yl-phenoxyethyl group, cyclohexyl group, cyclohexyl ethyl group, phenethyl group, and benzyl group are desirable.

As a linear or branched alkyl group of Z, ethyl group, propyl group, isopropyl group, n- butyl group, i- butyl group, t- butyl group, etc. are desirable.

As mentioned above, substituted alkyl group and substitution aralkyl group are introducing bulky group like phenyl group or cyclohexyl group into terminal, and, furthermore, improvement of edge roughness is also observed.

【0030】

酸分解性ポリマー (a) は、全繰り返し単位中、一般式 (I) で表される繰り返し単位を 5 ~ 60 モル% (好ましくは、5 ~ 30 モル%)、一般式 (I I) で表される繰り返し単位を 5 ~ 60 モル% (好ましくは、5 ~ 30 モル%)、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位を 20 ~ 80 モル% (好ましくは、40 ~ 80 モル%) 含有することが好ましく、必要に応じて併せて他の繰り返し単位を含有してもよい。酸分解性ポリマー (a) 中の、一般式 (I) で表される繰り返し単位と一般式 (I I) で表される繰り返し単位の含有比率 ((I) : (I I)) は、好ましくは 0.10 : 1 ~ 1 : 0.10 であり、より好ましくは 0.25 : 1 ~ 1 : 0.25 である。

[0030]

Acidolyses property polymer (a), in all repeating units, it is desirable to contain 5 to 60-mol % (preferably 5 to 30 mol %) of the repeating unit expressed with general formula (I), to contain 5 to 60-mol % (preferably 5 to 30 mol %) of the repeating unit expressed with General formula (II), and to contain 20 to 80-mol % (preferably 40 to 80 mol %) of the repeating unit expressed with General formula (III), it may combine as required and may contain other repeating unit. In acidolyses property polymer (a), content ratio of repeating unit expressed with general formula (I), and repeating unit expressed with General formula (II) ((I):(II)), preferably It is 0.10:1-1:0.10. More preferably, it is 0.25:1-1:0.25.

【0031】

本発明の酸分解性ポリマー (a) は、例えばフェノール性水酸基を有するポリマーを、好ましくは有機溶媒に溶解し、系中の水分を共沸蒸留等の手法で脱水した後、2種以上のアルキルビニルエーテル化合物及び酸触媒を添加してアセタール化反応を行い、フェノール性水酸基に所望のアセタール基を導入することにより得ることができる。

[0031]

Preferably acidolyses property polymer (a) of this invention dissolves polymer which has phenolic hydroxyl group in organic solvent, after dehydrating water component in type by procedure, such as azeotropic distillation, it can add 2 or more types of alkylvinyl-ether compound and acidic catalyst, can perform acetalization reaction, and can obtain by introducing desired acetal group into phenolic hydroxyl group.

【0032】

上記フェノール性水酸基を有するポリマーとしては、ヒドロキシスチレン類の重合体が好ましく、t-ブチルアクリレートもしくはt-ブチルメタクリレート等の酸分解性の(メタ)アクリレートとの共重合体であってもよい。

[0032]

As a polymer which has the above-mentioned phenolic hydroxyl group, polymer of hydroxy styrene is desirable and copolymer of (meth)acrylate of acidolyses property, such as t-butylacrylate or t- butylmethacrylate, is also good.

【0033】

また、酸分解性ポリマー(a)のアルカリ溶解性を調節する目的で、フェノール性水酸基を有するポリマーに非酸分解性基を導入することもできる。非酸分解性基の導入方法としては、スチレン類、非酸分解性の(メタ)アクリル酸エステル類、非酸分解性の(メタ)アクリル酸アミド類を共重合する方法や、ヒドロキシスチレン類の水酸基を非酸分解性の置換基で保護する方法が好ましい。

[0033]

Moreover, it can also introduce non-acidolyses property machine into polymer which has phenolic hydroxyl group in order to adjust the alkali solubility of acidolyses property polymer (a).

As the introductory method of non-acidolyses property machine, the method of copolymerizing styrene, (meth)acrylic esters of non-acidolyses property, and (meth)acrylic acid amides of non-acidolyses property and the method of protecting hydroxyl group of hydroxy styrene by substituent of non-acidolyses property are desirable.

【0034】

上記非酸分解性基の置換基としては、アセチル基、メシリ基、トルエンスルホニル基等が好ましいが、これらに限定されるものではない。

[0034]

As a substituent of the above-mentioned non-acidolyses property machine, acetyl group, mesyl group, tosyl group, etc. are desirable. However, it is not limited to these.

【0035】

上記スチレン類としては、スチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、

[0035]

As the above-mentioned styrene, styrene, chloro styrene, dichloro styrene, bromostyrene, dibromostyrene, iodo styrene, methylstyrene,

ジブロモスチレン、ヨードスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン、フェニルスチレン、t-ブチルスチレン、t-ブトキシスチレン等があげられるが、スチレン、メチルスチレン、t-ブチルスチレン、t-ブトキシスチレンが特に好ましい。

【0036】

上記非酸分解性の（メタ）アクリル酸エステル類としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル等があげられる。

【0037】

非酸分解性の（メタ）アクリル酸アミド類としては、（メタ）アクリル酸アミド、（メタ）アクリル酸フェニルアミド、（メタ）アクリル酸イソプロピルアミド等があげられる。

【0038】

更に、共重合可能なモノマーとしては、例えば、マレイン酸誘導体、無水マレイン酸誘導体、

dimethyl styrene, ethyl styrene, isopropyl styrene, methoxy styrene, ethoxy styrene, phenyl styrene, t- butyl styrene, t- butoxy styrene, etc. are mentioned.

However, styrene, methylstyrene, t- butyl styrene, and t- butoxy styrene are especially preferable.

【0036】

As (meth)acrylic esters of the above-mentioned non-acidolyses property, methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid propyl, (meth)acrylic acid allyl, (meth)acrylic acid glycidyl, (meth)acrylic acid benzyl, (meth)acrylic acid hydroxyethyl, etc. are mentioned.

【0037】

As (meth)acrylic acid amides of non-acidolyses property, (meth)acrylic acid amido, (meth)acrylic acid phenyl amido, (meth)acrylic acid isopropyl amido, etc. are mentioned.

【0038】

Furthermore, as a monomer which can be copolymerized, it can mention maleic-acid derivative, maleic anhydride derivative,

(メタ) アクリロニトリル、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル等を挙げることができること。

(meth)acrylonitrile, vinyl pyrrolidone, vinylpyridine, vinyl acetate, etc., for example.

【0039】

上述したように、酸分解性ポリマー (a) のアルカリ溶解性を調節し、そのアルカリ現像性を損なわない範囲で、上記フェノール性水酸基を有するポリマーに共重合成分及び／又は非酸分解性基を導入することが可能であるが、一般的にはフェノール性水酸基を有するポリマーを構成する成分のうちヒドロキシスチレン類成分が 60 モル%以上、好ましくは 70 モル%以上占めることがドライエッチング耐性や感度の点で望ましい。

[0039]

Although copolymerization component and/or non-acidolyses property machine can be introduced into polymer which has the above-mentioned phenolic hydroxyl group in the range which adjusts the alkali solubility of acidolyses property polymer (a), and does not impair the alkali developability as above-mentioned, it is desirable for hydroxy styrene component to occupy 70 mol% or more 60 mol% or more preferably in respect of dry etching resistance or sensitivity among component which comprises polymer which generally has phenolic hydroxyl group.

【0040】

上記幹ポリマー (フェノール性水酸基を有するポリマー) の重量平均分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、ポリスチレン換算分子量 (Mw) として測定することができ、好ましくは 2000～200,000 であり、2,500～30,000 が特に好ましい。分子量が 20,000 を超えると溶解性が劣り解像力が低下する傾向にある。

[0040]

It can measure weight average molecular weight of the above-mentioned trunk polymer (polymer which has phenolic hydroxyl group) as polystyrene conversion molecular weight (Mw) with gel-permeation chromatography (GPC), and, preferably it is 2000-200,000. 2,500-30,000 is especially preferable. When molecular weight exceeds 200,000, it exists in trend for solubility to be inferior and for resolving power to decline.

【0041】

アセタール化反応に用いるアルキルビニルエーテル化合物としては、下記一般式（A）で表される化合物が望ましい。 $R^1-O-CH=CH_2$ 一般式

(A) 式中、 R^1 は置換基を有してもよい鎖状アルキル基、置換基を有してもよい環状アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、又は置換基を有してもよいアラルキル基を表す。

[0041]

As an alkylvinyl-ether compound which it uses for acetalization reaction, compound expressed with following-general-formula (A) is desirable.

R^1 expresses linear alkyl group which may have substituent, cycloalkyl group which may have substituent, aryl group which may have substituent, or aralkyl group which may have substituent in $R^1-O-CH=CH_2$ General formula (A) type.

【0042】

上記 R^1 の置換基を有してもよい鎖状アルキル基としては、好みしくは炭素数 1 ~ 20、さらに好みしくは炭素数 1 ~ 18 の、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、t-ヘキシル基、n-ヘプチル基、i-ヘプチル基、t-ヘプチル基、n-オクチル基、i-オクチル基、t-オクチル基、n-ノニル基、i-ノニル基、t-ノニル基、n-デシル基、i-デシル基、t-デシル基、n-ウンデシル基、i-ウンデシル基、n-ドデシル基、i-ドデシル基、n-トリデシル基、i-

[0042]

As linear alkyl group which may have substituent of the above-mentioned R^1 , preferably it is C1-C20, furthermore, preferably it may be C1-C18 and linear, or branch is sufficient, for example, methyl group, ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl group, i-butyl group, t-butyl group, n-pentyl group, i-pentyl group, t-pentyl group, n-hexyl group, i-hexyl group, t-hexyl group, n-heptyl group, i-heptyl group, t-heptyl group, n-octyl group, i-octyl group, t-octyl group, n-nonyl group, i-nonyl group, t-nonyl group, n-decyl group, i-decyl group, t-decyl group, n-undecyl group, i-undecyl group, n-dodecyl, i-dodecyl, n-tri-decyl group, i-tri-decyl group, n-tetradecyl group, i-tetradecyl group, n-pentadecyl group, i-pentadecyl group, n-hexadecyl group, i-hexadecyl group, n-heptadecyl group, i-heptadecyl group, n-octadecyl group, i-octadecyl group, n-nona decyl group, i-nona decyl group, etc.

It can mention these.

ートリデシル基、n-テトラデシル基、i-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、i-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、i-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、i-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、i-オクタデシル基、n-ノナデシル基、i-ノナデシル基等を挙げることができる。これらの置換基は、下記に示す置換基によって置換されていてよい。

These substituents may be substituted by substituent shown below.

【0043】

上記R¹の置換基を有してもよい環状アルキル基としては、好みしくは炭素数3～20、さらに好みしくは炭素数3～18の、20までの炭素数で環を形成する場合でも置換基を有した環状アルキルでもよく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘプタデシル基、シクロノナデシル基、4-シクロヘキシルシクロヘキシル基、4-n-ヘキ

[0043]

As cycloalkyl group which may have substituent of the above-mentioned R¹, preferably it is C3-C20, furthermore, preferably it is C3-C18, even when forming ring with carbon number to 20, annular alkyl with substituent is sufficient, for example, cyclopropyl group, cyclo butyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group, cyclo heptyl group, cyclooctyl group, cyclo nonyl group, cyclo decyl group, cyclo undecyl group, cyclo dodecyl, cyclo tri-decyl group, cyclo tri-decyl group, cyclo tetradecyl group, cyclo pentadecyl group, cyclo hexadecyl group, cyclo heptadecyl group, cyclo octadecyl group, cyclo nona decyl group, 4-cyclohexyl cyclohexyl group, 4-n- hexyl cyclohexyl group, penta nyl cyclohexyl group, hexyloxy cyclohexyl group, penta nyl oxy cyclohexyl group, etc.

It can mention these.

If substitution cycloalkyl group other than having mentioned here is also above-mentioned within the range, it can use it.

シルシクロヘキシル基、ペント
ニルシクロヘキシル基、ヘキシ
ルオキシシクロヘキシル基、ペ
ンタニルオキシシクロヘキシル
基等を挙げることができる。こ
こに挙げた以外の置換環状アル
キル基も上記範囲内であれば使
用できることができる。これら
の置換基は、下記に示す置換基
によって置換されていてもよ
い。

These substituents may be substituted by
substituent shown below.

【0044】

上記R¹の置換基を有していて
もよいアリール基としては、好
ましくは炭素数6～30、好ま
しくは炭素数6～25の、例え
ば、フェニル基、トリル基、キ
シリル基、エチルフェニル基、
プロピルフェニル基、メトキシ
フェニル基、エトキシフェニル
基、プロピルオキシフェニル基、
4-シクロペンチルフェニル
基、4-シクロヘキシルフェニ
ル基、4-シクロヘプテニルフ
エニル基、4-シクロオクタニ
ルフェニル基、2-シクロペ
ンチルフェニル基、2-シクロヘ
キシルフェニル基、2-シクロヘ
プテニルフェニル基、2-シ
クロオクタニルフェニル基、3
-シクロペンチルフェニル基、
3-シクロヘキシルフェニル
基、3-シクロヘプテニルフェ
ニル基、3-シクロオクタニル
フェニル基、4-シクロペンチ

[0044]

As aryl group which may have substituent of the
above-mentioned R¹, preferably it is C6-C30,
preferably it is C6-C25, for example, phenyl
group, tolyl group, xylyl group, ethylphenyl
group, propyl phenyl group, methoxyphenyl
group, ethoxyphenyl group, propyloxy phenyl
group, 4-cyclopentyl phenyl group, 4-cyclohexyl
phenyl group, 4 - Cyclo heptenyl phenyl group,
4 - Cyclo octanyl phenyl group, 2-cyclopentyl
phenyl group, 2-cyclohexyl phenyl group, 2 -
Cyclo heptenyl phenyl group, 2 - Cyclo octanyl
phenyl group, 3-cyclopentyl phenyl group,
3-cyclohexyl phenyl group, 3 - Cyclo heptenyl
phenyl group, 3 - Cyclo octanyl phenyl group,
4-cyclopentyl oxyphenyl group, 4-cyclohexyl
oxyphenyl group, 4 - Cyclo heptenyl oxyphenyl
group, 4 - Cyclo octanyl oxyphenyl group,
2-cyclopentyl oxyphenyl group, 2-cyclohexyl
oxyphenyl group, 2 - Cyclo heptenyl oxyphenyl
group, 2 - Cyclo octanyl oxyphenyl group,
3-cyclopentyl oxyphenyl group, 3-cyclohexyl
oxyphenyl group, 3 - Cyclo heptenyl oxyphenyl
group, 3 - Cyclo octanyl oxyphenyl group, 4-n-

チルフェニル基、3, 4-ジ- t-ブチルフェニル基、2, 6-ジ- n-ブチルフェニル基、2, 3-ジ- n-ブチルフェニル基、2, 4-ジ- n-ブチルフェニル基、3, 4-ジ- n-ブチルフェニル基、2, 6-ジ- i-ブチルフェニル基、2, 3-ジ- i-ブチルフェニル基、2, 4-ジ- i-ブチルフェニル基、3, 4-ジ- i-ブチルフェニル基、2, 6-ジ- t-アミルフェニル基、2, 3-ジ- t-アミルフェニル基、2, 4-ジ- t-アミルフェニル基、3, 4-ジ- t-アミルフェニル基、2, 6-ジ- i-アミルフェニル基、2, 4-ジ- i-アミルフェニル基、3, 4-ジ- i-アミルフェニル基、2, 6-ジ- n-ペンチルフェニル基、2, 3-ジ- n-ペンチルフェニル基、2, 4-ジ- n-ペンチルフェニル基、3, 4-ジ- n-ペンチルフェニル基、4-アダマンチルフェニル基、2-アダマンチルフェニル基、4-イソボロニルフェニル基、3-イソボロニルフェニル基、2-イソボロニルフェニル基、4-シクロペンチルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニル基、4-シクロオクタニ heptenyl oxyphenyl group, 3 - Cyclo octanyl oxyphenyl group, 4-n- pentyl oxyphenyl group, 4-n- hexyloxy phenyl group, 4-n- heptenyl oxyphenyl group, 4-n- octanyl oxyphenyl group, 2-n- pentyl oxyphenyl group, 2-n- hexyloxy phenyl group, 2-n- heptenyl oxyphenyl group, 2-n- octanyl oxyphenyl group, 3-n- pentyl oxyphenyl group, 3-n- hexyloxy phenyl group, 3-n- heptenyl oxyphenyl group, 3-n- octanyl oxyphenyl group, 2,6- di- isopropoxy- phenyl group, 2,3- di- isopropoxy- phenyl group, 2,4- di- isopropoxy- phenyl group, 3,4- di- isopropoxy- phenyl group, 2,6- di- t- butyloxy phenyl group, 2,3- di- t- butyloxy phenyl group, 2,4- di- t- butyloxy phenyl group, 3,4- di- t- butyloxy phenyl group, 2,6- di- n- butyloxy phenyl group, 2,3- di- n- butyloxy phenyl group, 2,4- di- n- butyloxy phenyl group, 3,4- di- n- butyloxy phenyl group, 2,6- di- i- butyloxy phenyl group, 2,3- di- i- butyloxy phenyl group, 2,4- di- i- butyloxy phenyl group, 3,4- di- i- butyloxy phenyl group, 2,6- di- t- amyloxy phenyl group, 2,3- di- t- amyloxy phenyl group, 2,4- di- t- amyloxy phenyl group, 3,4- di- t- amyloxy phenyl group, 2,6- di- i- amyloxy phenyl group, 2,3- di- i- amyloxy phenyl group, 2,4- di- i- amyloxy phenyl group, 3,4- di- i- amyloxy phenyl group, 2,6- di- n- pentyl oxyphenyl group, 2,3- di- n- pentyl oxyphenyl group, 2,4- di- n- pentyl oxyphenyl group, 3,4- di- n- pentyl oxyphenyl group, 4-adamantyl oxyphenyl group, 3-adamantyl oxyphenyl group, 2-adamantyl oxyphenyl group, 4-isoboronyl oxyphenyl group, 3-isoboronyl oxyphenyl group, 2-isoboronyl oxyphenyl group, etc. are mentioned.

ルオキシフェニル基、2-シクロペンチルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニル基、2-シクロオクタニルオキシフェニル基、3-シクロペンチルオキシフェニル基、3-シクロヘキシルオキシフェニル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニル基、3-シクロオクタニルオキシフェニル基、4-n-ペンチルオキシフェニル基、4-n-ヘキシルオキシフェニル基、4-n-ヘプテニルオキシフェニル基、4-n-オクタニルオキシフェニル基、2-n-ペンチルオキシフェニル基、2-n-ヘキシルオキシフェニル基、2-n-ヘプテニルオキシフェニル基、2-n-オクタニルオキシフェニル基、3-n-ペンチルオキシフェニル基、3-n-ヘキシルオキシフェニル基、3-n-ヘプテニルオキシフェニル基、3-n-オクタニルオキシフェニル基、2, 6-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2, 3-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2, 4-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2, 3-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2, 6-ジ-t-ブチルオキシフェニル基、2, 3-ジ-t-ブチルオキシフェニル基、2, 4-ジ-t-ブチルオ

If these are above-mentioned within the range, furthermore, it is sufficient to replace and it is not limited to any substituents except for the above-mentioned example.
These substituents may be substituted by substituent shown below.

キシフェニル基、3, 4-ジ-
t-ブチルオキシフェニル基、
2, 6-ジ- n-ブチルオキシ-
フェニル基、2, 3-ジ- n-
ブチルオキシフェニル基、2,
4-ジ- n-ブチルオキシフェ-
ニル基、3, 4-ジ- n-ブチ-
ルオキシフェニル基、2, 6-
ジ- i-ブチルオキシフェニル
基、2, 3-ジ- i-ブチルオ
キシフェニル基、2, 4-ジ-
i-ブチルオキシフェニル基、
3, 4-ジ- i-ブチルオキシ-
フェニル基、2, 6-ジ- t-
アミルオキシフェニル基、2,
3-ジ- t-アミルオキシフェ-
ニル基、2, 4-ジ- t-アミ-
ルオキシフェニル基、3, 4-
ジ- t-アミルオキシフェニル
基、2, 6-ジ- i-アミルオ
キシフェニル基、2, 3-ジ-
i-アミルオキシフェニル基、
2, 4-ジ- i-アミルオキシ-
フェニル基、3, 4-ジ- i-
アミルオキシフェニル基、2,
6-ジ- n-ペンチルオキシフ
エニル基、2, 3-ジ- n-ペ
ンチルオキシフェニル基、2,
4-ジ- n-ペンチルオキシフ
エニル基、3, 4-ジ- n-ペ
ンチルオキシフェニル基、4-
アダマンチルオキシフェニル
基、3-アダマンチルオキシフ
エニル基、2-アダマンチルオ
キシフェニル基、4-イソボロ
ニルオキシフェニル基、3-イ

ソボロニルオキシフェニル基、
2-イソボロニルオキシフェニル基、等が挙げられこれらは上記範囲内であればさらに置換してもよく上記例以外の置換基に限定されない。これらの置換基は、下記に示す置換基によって置換されていてもよい。

【0045】

R^1 の置換基を有してもよいアラルキル基としては、好ましくは炭素数 7 ~ 30、さらに好ましくは炭素数 8 ~ 25 の、例えば、フェニルエチル基、トリルフェニルエチル基、キシリルフェニルエチル基、エチルフェニルエチル基、プロピルフェニルエチル基、4-シクロヘンチルフェニルエチル基、4-シクロヘキシルフェニルエチル基、4-シクロヘプテニルフェニルエチル基、4-シクロオクタニルフェニルエチル基、2-シクロヘンチルフェニルエチル基、2-シクロヘキシルフェニルエチル基、2-シクロヘプテニルフェニルエチル基、2-シクロオクタニルフェニルエチル基、3-シクロヘンチルフェニルエチル基、3-シクロヘキシルフェニルエチル基、3-シクロヘプテニルフェニルエチル基、3-シクロオクタニルフェニルエチル基、4-シクロヘンチルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘキシルエチル基、4-シクロ

[0045]

As aralkyl group which may have substituent of R^1 , preferably it is C7-C30, furthermore, preferably it is C8-C25, for example, phenyl ethyl group, tolyl phenyl ethyl group, xylyl phenyl ethyl group, ethylphenyl ethyl group, propyl phenyl ethyl group, 4-cyclopentyl phenyl ethyl group, 4-cyclohexyl phenyl ethyl group, 4-Cyclo heptenyl phenyl ethyl group, 4 - Cyclo octanyl phenyl ethyl group, 2-cyclopentyl phenyl ethyl group, 2-cyclohexyl phenyl ethyl group, 2 - Cyclo heptenyl phenyl ethyl group, 2 - Cyclo octanyl phenyl ethyl group, 3-cyclopentyl phenyl ethyl group, 3-cyclohexyl phenyl ethyl group, 3 - Cyclo heptenyl phenyl ethyl group, 3 - Cyclo octanyl phenyl ethyl group, 4-cyclopentyl oxyphenyl ethyl group, 4-cyclohexyl oxyphenyl ethyl group, 4 - Cyclo heptenyl oxyphenyl ethyl group, 4 - Cyclo octanyl oxyphenyl ethyl group, 2-cyclopentyl oxyphenyl ethyl group, 2-cyclohexyl oxyphenyl ethyl group, 2 - Cyclo heptenyl oxyphenyl ethyl group, 2 - Cyclo octanyl oxyphenyl ethyl group, 3-cyclopentyl oxyphenyl ethyl group, 3-cyclohexyl oxyphenyl ethyl group, 3 - Cyclo heptenyl oxyphenyl ethyl group, 3 - Cyclo octanyl oxyphenyl ethyl group, 4-n-pentyl phenyl ethyl group, 4-n-hexyl

ロヘキシルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、4-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、2-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、2-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、3-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、3-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、4-n-ペンチルフェニルエチル基、4-n-ヘキシルフェニルエチル基、4-n-ヘプテニルフェニルエチル基、4-n-オクタニルフェニルエチル基、2-n-ペンチルフェニルエチル基、2-n-ヘキシルフェニルエチル基、2-n-ヘプテニルフェニルエチル基、2-n-オクタニルフェニルエチル基、3-n-ペンチルフェニルエチル基、3-n-ヘキシルフェニルエチル基、3-n-ヘプテニルフェニルエチル基、3-n-オクタニルフェニルエチル基、2,6-ジーアイソプロピルフェニルエチル基、2,3-ジーアイソプロピルフェニルエチル基、2,4-ジーアイソプロピルフェニルエチル基、phenyl ethyl group, 4-n- heptenyl phenyl ethyl group, 4-n- octanyl phenyl ethyl group, 2-n- pentyl phenyl ethyl group, 2-n- hexyl phenyl ethyl group, 2-n- heptenyl phenyl ethyl group, 2-n- octanyl phenyl ethyl group, 3-n- pentyl phenyl ethyl group, 3-n- hexyl phenyl ethyl group, 3-n- heptenyl phenyl ethyl group, 3-n- octanyl phenyl ethyl group, 2,6- diisopropyl phenyl ethyl group, 2,3- diisopropyl phenyl ethyl group, 2,4- diisopropyl phenyl ethyl group, 3,4- diisopropyl phenyl ethyl group, 2,6- di- t- butyl phenyl ethyl group, 2,3- di- t- butyl phenyl ethyl group, 2,4- di- t- butyl phenyl ethyl group, 3,4- di- t- butyl phenyl ethyl group, 2,6- di- n- butyl phenyl ethyl group, 2,3- di- n- butyl phenyl ethyl group, 2,4- di- n- butyl phenyl ethyl group, 3,4- di- n- butyl phenyl ethyl group, 2,6- di- i- butyl phenyl ethyl group, 2,3- di- i- butyl phenyl ethyl group, 2,4- di- i- butyl phenyl ethyl group, 3,4- di- i- butyl phenyl ethyl group, 2,6- di- t- amyl phenyl ethyl group, 2,3- di- t- amyl phenyl ethyl group, 2,4- di- t- amyl phenyl ethyl group, 3,4- di- t- amyl phenyl ethyl group, 2,6- di- i- amyl phenyl ethyl group, 2,3- di- i- amyl phenyl ethyl group, 2,4- di- i- amyl phenyl ethyl group, 3,4- di- i- amyl phenyl ethyl group, 2,6- di- n- pentyl phenyl ethyl group, 2,3- di- n- pentyl phenyl ethyl group, 2,4- di- n- pentyl phenyl ethyl group, 3,4- di- n- pentyl phenyl ethyl group, 4-adamantyl phenyl ethyl group, 3-adamantyl phenyl ethyl group, 2-adamantyl phenyl ethyl group, 4-isoboronyl phenyl ethyl group, 3-isoboronyl phenyl ethyl group, 2-isoboronyl phenyl ethyl group, 4-cyclopentyl oxyphenyl ethyl group, 4-cyclohexyl oxyphenyl ethyl group, 4 - Cyclo heptenyl oxyphenyl ethyl group.

ル基、3, 4-ジ-イソプロピルフェニルエチル基、2, 6-ジ-t-ブチルフェニルエチル基、2, 3-ジ-t-ブチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-t-ブチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-t-ブチルフェニルエチル基、2, 6-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、2, 3-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、2, 6-ジ-i-ブチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-i-ブチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-i-ブチルフェニルエチル基、2, 3-ジ-i-アミルフェニルエチル基、2, 4-ジ-t-アミルフェニルエチル基、3, 4-ジ-t-アミルフェニルエチル基、2, 6-ジ-i-アミルフェニルエチル基、2, 3-ジ-i-アミルフェニルエチル基、2, 4-ジ-i-アミルフェニルエチル基、3, 4-ジ-i-アミルフェニルエチル基、2, 6-ジ-n-ペンチルフェニルエチル基、2, 3-ジ-n-ペンチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-n-ペンチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-n-ペンチルフェニルエチル基、4 - Cyclo octanyl oxyphenyl ethyl group, 2-cyclopentyl oxyphenyl ethyl group, 2-cyclohexyl oxyphenyl ethyl group, 2 - Cyclo heptenyl oxyphenyl ethyl group, 2 - Cyclo octanyl oxyphenyl ethyl group, 3-cyclopentyl oxyphenyl ethyl group, 3-cyclohexyl oxyphenyl ethyl group, 3 - Cyclo heptenyl oxyphenyl ethyl group, 3 - Cyclo octanyl oxyphenyl ethyl group, 4-n- pentyl oxyphenyl ethyl group, 4-n- hexyl oxyphenyl ethyl group, 4-n- heptenyl oxyphenyl ethyl group, 4-n- octanyl oxyphenyl ethyl group, 2-n- pentyl oxyphenyl ethyl group, 2-n- hexyloxy phenyl ethyl group, 2-n- heptenyl oxyphenyl ethyl group, 2-n- octanyl oxyphenyl ethyl group, 3-n- pentyl oxyphenyl ethyl group, 3-n- hexyloxy phenyl ethyl group, 3-n- heptenyl oxyphenyl ethyl group, 3-n- octanyl oxyphenyl ethyl group, 2,6- di- isopropyl oxyphenyl ethyl group, 2,3- di-isopropoxy- phenyl ethyl group, 2,4- di-isopropoxy- phenyl ethyl group, 1G isopropyl oxyphenyl ethyl group of 3,4, 2,6- di- t- butyloxy phenyl ethyl group, 2,3- di- t- butyloxy phenyl ethyl group, 2,4- di- t- butyloxy phenyl ethyl group, 3,4- di- t- butyloxy phenyl ethyl group, 2,6- di- n- butyloxy phenyl ethyl group, 2,3- di- n- butyloxy phenyl ethyl group, 2,4- di- n- butyloxy phenyl ethyl group, 3,4- di- n- butyloxy phenyl ethyl group, 2,6- di- i- butyloxy phenyl ethyl group, 2,3- di- i- butyloxy phenyl ethyl group, 2,4- di- i- butyloxy phenyl ethyl group, 3,4- di- i- butyloxy phenyl ethyl group, 2,6- di- t- amyloxy phenyl ethyl group, 2,3- di- t- amyloxy phenyl ethyl group, 2,4- di- t- amyloxy phenyl ethyl group, 3,4- di- t- amyloxy phenyl ethyl group, 2,6- di- i- amyloxy phenyl ethyl group, 2,3- di- i- amyloxy phenyl ethyl group, 2,4- di- i-

チル基、4-アダマンチルフェニルエチル基、3-アダマンチルフェニルエチル基、2-アダマンチルフェニルエチル基、4-イソボロニルフェニルエチル基、3-イソボロニルフェニルエチル基、2-イソボロニルフェニルエチル基、4-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、4-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、2-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、3-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、4-n-ペンチルオキシフェニルエチル基、4-n-ヘキシルオキシフェニルエチル基、4-n-オクタニルオキシフェニルエチル基、2-n-ペンチルオキシフェニルエチル基、2-n-ヘキシルオキシフェニルエチル基、2-n-ヘプテニルオキシフェニルエチル基、3,4-di-n-pentyl oxyphenyl ethyl group, 2,3-di-n-pentyl oxyphenyl ethyl group, 2,4-di-n-pentyl oxyphenyl ethyl group, 3,4-di-n-pentyl oxyphenyl ethyl group, 4-adamantyl oxyphenyl ethyl group, 3-adamantyl oxyphenyl ethyl group, 2-adamantyl oxyphenyl ethyl group, 4-isoboronyl oxyphenyl ethyl group, 3-isoboronyl oxyphenyl ethyl group, 2-isoboronyl oxyphenyl ethyl group, or the above-mentioned alkyl is methyl group, propyl group, butyl group, etc.
 One replaced with these etc. are mentioned.
 These substituents may be substituted by substituent shown below.

エチル基、2-n-オクタニル
オキシフェニルエチル基、3-
n-ペンチルオキシフェニルエ
チル基、3-n-ヘキシルオキ
シフェニルエチル基、3-n-
ヘプテニルオキシフェニルエチ
ル基、3-n-オクタニルオキ
シフェニルエチル基、2, 6-
ジ-イソプロピルオキシフェニ
ルエチル基、2, 3-ジ-イソ
プロピルオキシフェニルエチ
ル基、2, 4-ジ-イソプロピル
オキシフェニルエチル基、3,
4-ジ-イソプロピルオキシフ
ェニルエチル基、2, 6-ジ-
t-ブチルオキシフェニルエチ
ル基、2, 3-ジ- t-ブチル
オキシフェニルエチル基、2,
4-ジ- t-ブチルオキシフェ
ニルエチル基、3, 4-ジ- t
-ブチルオキシフェニルエチ
ル基、2, 6-ジ- n-ブチルオ
キシフェニルエチル基、2, 3
-ジ- n-ブチルオキシフェニ
ルエチル基、2, 4-ジ- n-
ブチルオキシフェニルエチ
ル基、3, 4-ジ- n-ブチルオ
キシフェニルエチル基、2, 6
-ジ- i-ブチルオキシフェニ
ルエチル基、2, 3-ジ- i-
ブチルオキシフェニルエチ
ル基、2, 4-ジ- i-ブチルオ
キシフェニルエチル基、3, 4
-ジ- i-ブチルオキシフェニ
ルエチル基、2, 6-ジ- t-
アミルオキシフェニルエチル

基、2, 3-ジ-*t*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*t*-アミルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*t*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*i*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*i*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*i*-アミルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*i*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、4-アダマンチルオキシフェニルエチル基、3-アダマンチルオキシフェニルエチル基、2-アダマンチルオキシフェニルエチル基、4-イソボロニルオキシフェニルエチル基、3-イソボロニルオキシフェニルエチル基、2-イソボロニルオキシフェニルエチル基、あるいは、上記アルキルがメチル基、プロピル基、ブチル基等に置き換えたもの等が挙げられる。これらの置換基は、下記に示す置換基によって置換されてもよい。

【0046】

また、上記基の更なる置換基と

[0046]

Moreover, it is as further substituent of the

しては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキカルボニル基、エトキカルボニル基等のアルコキカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0047】

これらの置換基はさらに置換基を有してもよく、置換アリール基や置換アラルキル基の炭素数がこの範囲内であればよい。

【0048】

above-mentioned group, hydroxyl group, alkoxy groups, such as halogen atom (fluorine, chlorine, bromine, iodine), nitro group, cyano group, the above-mentioned alkyl group, methoxy group, ethoxy group, hydroxy ethoxy group, propoxy group, hydroxy propoxy group, n- butoxy group, isobutoxy group, sec-butoxy group, and t- butoxy group, alkoxycarbonyl groups, such as methoxycarbonyl group and ethoxycarbonyl group, aralkyl groups, such as benzyl group, phenethyl group, and cumyl group, aralkyl oxy hydroxy group, acyloxy groups, such as acyl groups, such as aralkyl oxy hydroxy group, formyl group, acetyl group, butyryl group, benzoyl, cyanamyl group, and valeryl group, and butyryl oxy hydroxy group, alkenyl oxy hydroxy groups, such as the above-mentioned alkenyl group, vinyl oxy hydroxy group, propenyl oxy hydroxy group, aryloxy group, and butenyl oxy hydroxy group, aryloxy groups, such as the above-mentioned aryl group and phenoxy group, aryloxy carbonyl groups, such as benzoyl oxy hydroxy group
It can mention these.

【0047】

Moreover, these substituents may have substituent, carbon number of substitution aryl group or substitution aralkyl group should just be this within the range.

【0048】

一般式 (A) で表される化合物の具体例としては、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、n-ヘキシルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、シクロヘキシルエチルビニルエーテル、フェノキシエチルビニルエーテル、シクロヘキシルカルボニルオキシエチルビニルエーテル、シクロヘキシカルボニルオキシエチルビニルエーテル等があげられるが、実質的にポリマー中のフェノール性水酸基との間でアセタール化反応をおこすものであればよく、上記のものに限定されない。上記の中では、t-ブチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルが好ましく、t-ブチルビニルエーテルがより好ましい。

【0049】

反応において用いられる、2種以上のアルキルビニルエーテル

As example of compound expressed with General formula (A), ethyl vinyl ether, n- propyl vinyl ether, isopropyl vinyl ether, n- butyl vinyl ether, t- butyl vinyl ether, cyclohexyl vinyl ether, n- hexyl vinyl ether, benzyl vinyl ether, cyclohexyl ethyl vinyl ether, phenoxyethyl vinyl ether, cyclohexyl phenoxyethyl vinyl ether, 4-carbonyl cyclohexyl phenoxyethyl vinyl ether, t- butyl cyclohexyl carbonyloxy ethyl vinyl ether, cyclohexyl thio ethyl vinyl ether, n- butyl cyclohexyl carbonyloxy ethyl vinyl ether, etc. These are mentioned.

However, what is sufficient is just to cause acetalization reaction between phenolic hydroxyl groups in polymer substantially.

It is not limited to above-mentioned one.

In above, t- butyl vinyl ether, isopropyl vinyl ether, and cyclohexyl vinyl ether are desirable, and t- butyl vinyl ether is more preferable.

[0049]

As for the amount of 2 or more types of alkylvinyl-ether compound used in reaction, it is

化合物の使用量は、フェノール性水酸基を有するポリマー中のフェノール性水酸基に対して、5モル%～95モル%を用いることが好ましく、より好ましくは10モル%～60モル%であり、更に好ましくは15モル%～50モル%である。

【0050】

反応に用いられる有機溶媒としては、不活性溶媒であれば特に制限されないが、プロピレン glycol リコールメチルエーテルアセテート (PGMEA)、2-ヘプタノン、エトキシプロピオノン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。なかでも、PGMEA、2-ヘプタノンが好ましい。

【0051】

反応溶媒は、フェノール性水酸基を有するポリマー100重量部に対して、通常100～100重量部用いられる。

【0052】

酸分解性ポリマー (a) は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。また、フェノール性水酸基を有するポリマーの分子量、組成比の異なる2種以上のフェノール性水酸基を有するポリマー

desirable to use 5 mol % - 95 mol % to phenolic hydroxyl group in polymer which has phenolic hydroxyl group, more preferably, it is 10 mol % - 60 mol %.

More preferably, it is 15 mol % - 50 mol %.

[0050]

As an organic solvent used for reaction, particularly if it is inert solvent, it will not limit. However, it can mention propylene-glycol methyl-ether acetate (PGMEA), 2-heptanone, ethoxy ethylpropionate, methyl pyruvate, ethyl pyruvate, tetrahydrofuran, etc. Among them, PGMEA and 2-heptanone are desirable.

[0051]

100 to 1000 weight-parts of reaction solvent are ordinarily used to 100 weight-parts of polymers which have phenolic hydroxyl group.

[0052]

Acidolyses property polymer (a) is single 1 type, or it can use it in combination of 2 or more type. Moreover, molecular weight of polymer which has phenolic hydroxyl group, combination of acidolyses property polymer (a) compounded from polymer which has 2 or more types of phenolic hydroxyl group with which composition

から合成された酸分解性ポリマー（a）の組合せ、アセタール保護率の異なる2種以上の酸分解性ポリマーの組合せ等も感度、解像力、プロファイルその他のレジスト特性を発揮させるために選択することができる。

ratios differ, it can choose in order for combination of 2 or more types of acidolyses property polymer from which acetal protection rate differs etc. to demonstrate sensitivity, resolving power, and profile other resist property.

【0053】

酸分解性ポリマー（a）の合成は、先に示した有機溶媒（アセタール化反応に対して不活性な溶媒）にフェノール性水酸基を有するポリマーを溶解し、必要に応じて減圧蒸留等で系中の水分を除去し、2種以上のアルキルビニルエーテル化合物を添加する。2種以上のアルキルビニルエーテル化合物は、同時に添加してもよいし、順次に添加してもよい。アセタール化反応は、酸性触媒の添加により進行する。

【0053】

Composition of acidolyses property polymer (a) dissolves polymer which has phenolic hydroxyl group in organic solvent (it is inactive solvent to acetalization reaction) shown previously, removes water component in type by vacuum distillation etc. as required, and adds 2 or more types of alkylvinyl-ether compound. It may add simultaneously 2 or more types of alkylvinyl-ether compound, and may add it one by one. Acetalization reaction advances by adding of acid catalyst.

【0054】

上記酸性触媒は無機酸、有機酸の何れも用いることができる。有機酸は残留金属不純物が無いことから好ましく、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等がより好ましい。

【0054】

The above-mentioned acid catalyst can use both inorganic acid and organic acid. Organic acid is desirable from there being no residual metal impurity, and p-toluenesulfonic acid, its p-toluenesulfonic acid pyridinium salt, etc. are more preferable.

【0055】

アセタール化反応を停止させる目的で、塩基化合物による中和

【0055】

It is desirable to perform neutralization with base compound for the objective which stops

を行うことが好ましい。この中和を行わないと、酸が残存しレジストの貯蔵安定性を損なう恐れがある。用いる塩基化合物としては、添加した触媒としての酸を中和し、水洗工程で塩が除去されればよく、特に限定されない。なかでも、有機塩基化合物は残留金属不純物が無いことから好ましく、具体的にはトリエチルアミン、トリメチルアミン、ピリジン、アミノピリジン、ピペラジン、イミダゾール等があげられ、トリエチルアミン、ピリジンが特に好ましい。

【0056】

アセタール化反応を完了し、中和した後は、超純水等を用いて系中に残存している塩を除去することが好ましい。

【0057】

一般式 (I)、(II) 及び (III) で表される繰り返し単位を有する酸分解性樹脂 (a) 具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0058】

【化4】

acetalization reaction.

If this neutralization is not performed, there exists a possibility of acid remaining and impairing the storage stability of resist.

As a base compound to be used, it neutralizes added acid as a catalyst, and is not limited in particular that salt should just be removed by water-washing process.

Among them, it is desirable from there being no residual metal impurity, and triethylamine, trimethylamine, pyridine, aminopyridine, piperazine, imidazole, etc. are mentioned specifically, and organic-base compound has triethylamine and especially preferable pyridine.

[0056]

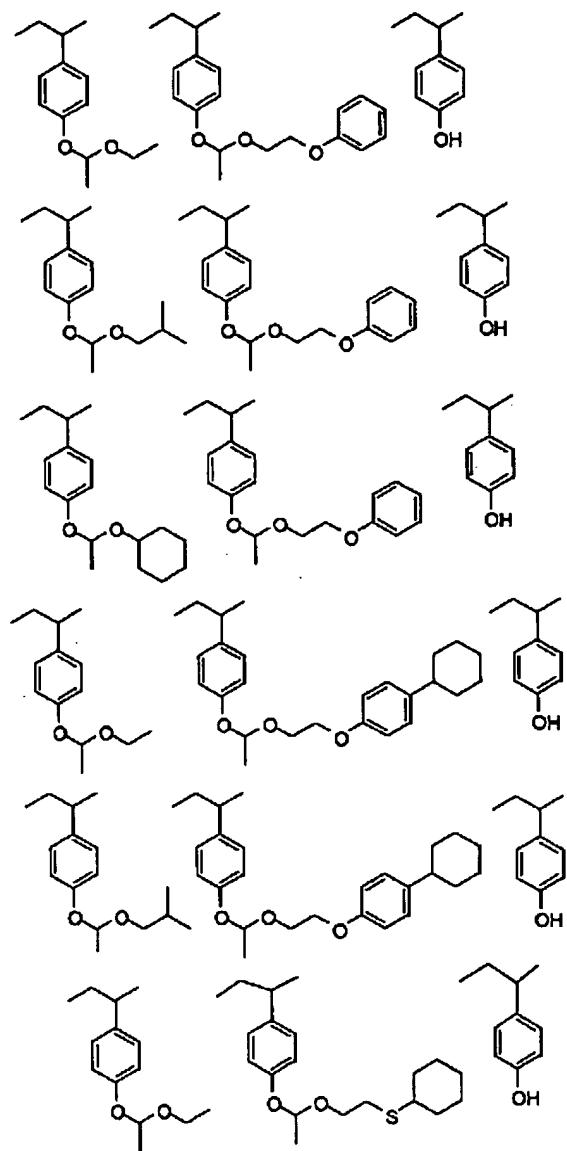
It finalizes acetalization reaction, and after neutralizing, it is desirable to remove salt which remains in type using ultrahigh pure water etc.

[0057]

The following are mentioned as an acidolyses property resin (a) example of having repeating unit expressed with general formula (I) and (II) and (III).

[0058]

[FORMULA 4]

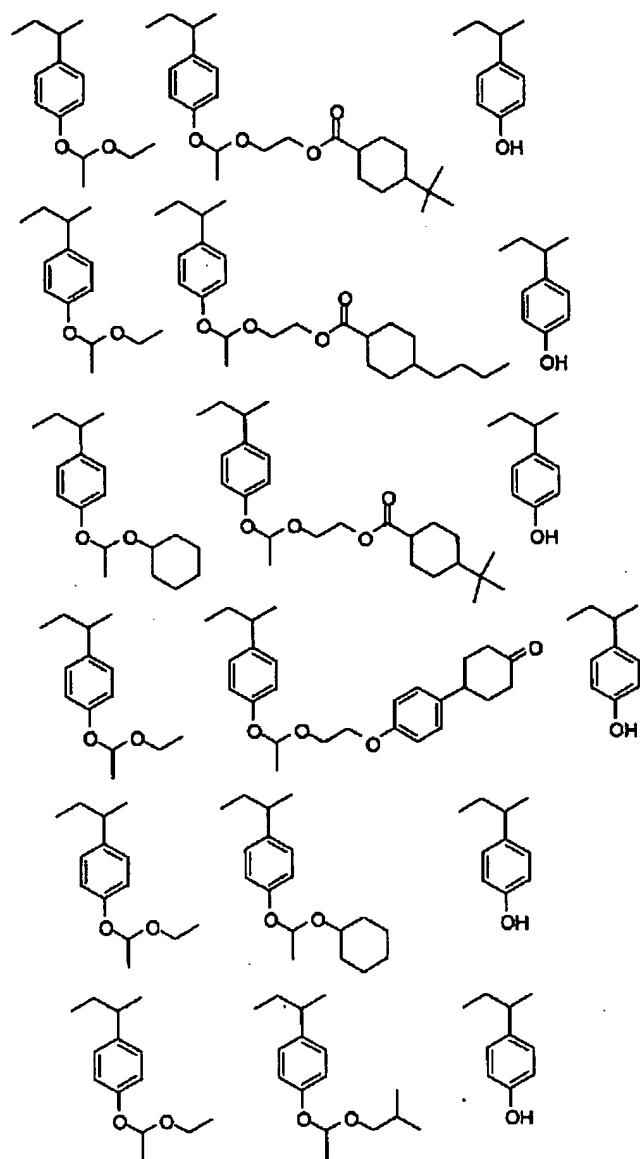


【0059】

[0059]

【化5】

[FORMULA 5]

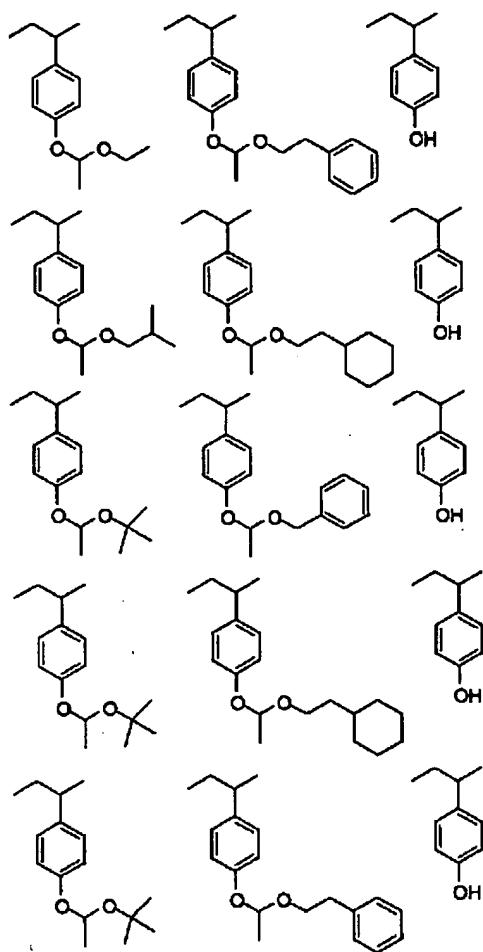


【0060】

[0060]

【化6】

[FORMULA 6]

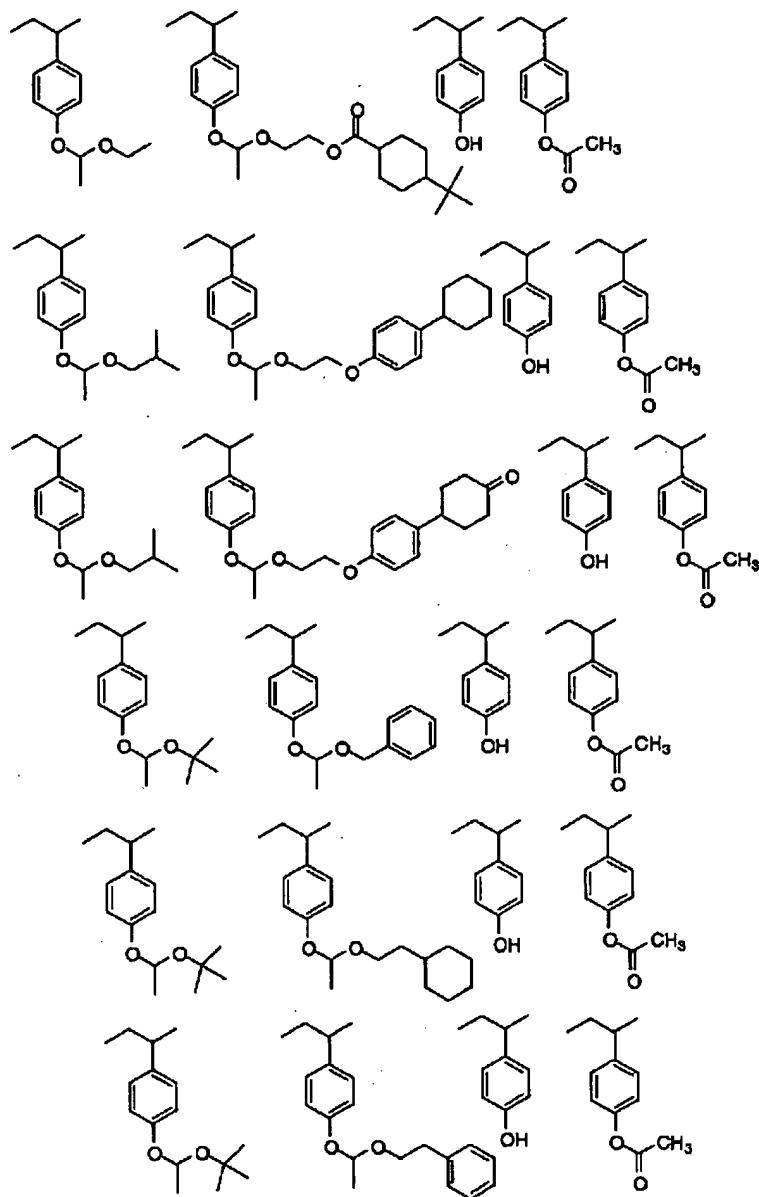


【0061】

[0061]

【化7】

[FORMULA 7]

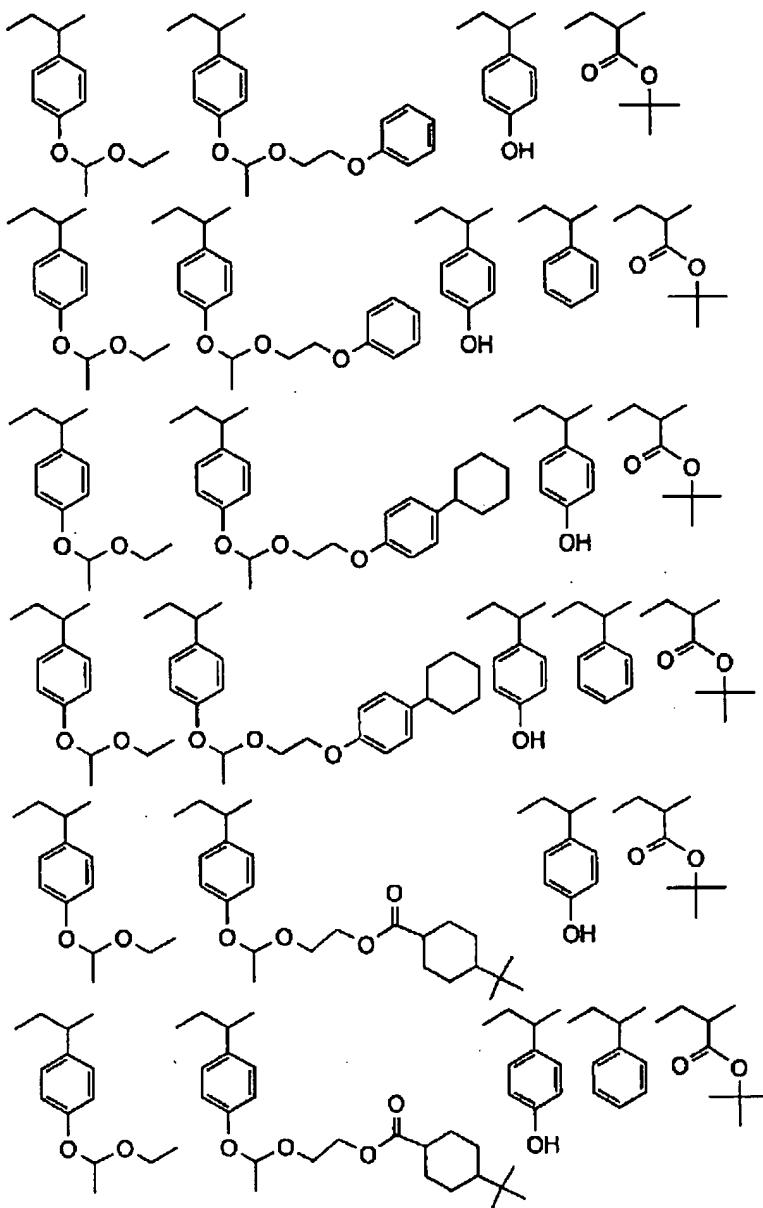


【0062】

[0062]

【化8】

[FORMULA 8]

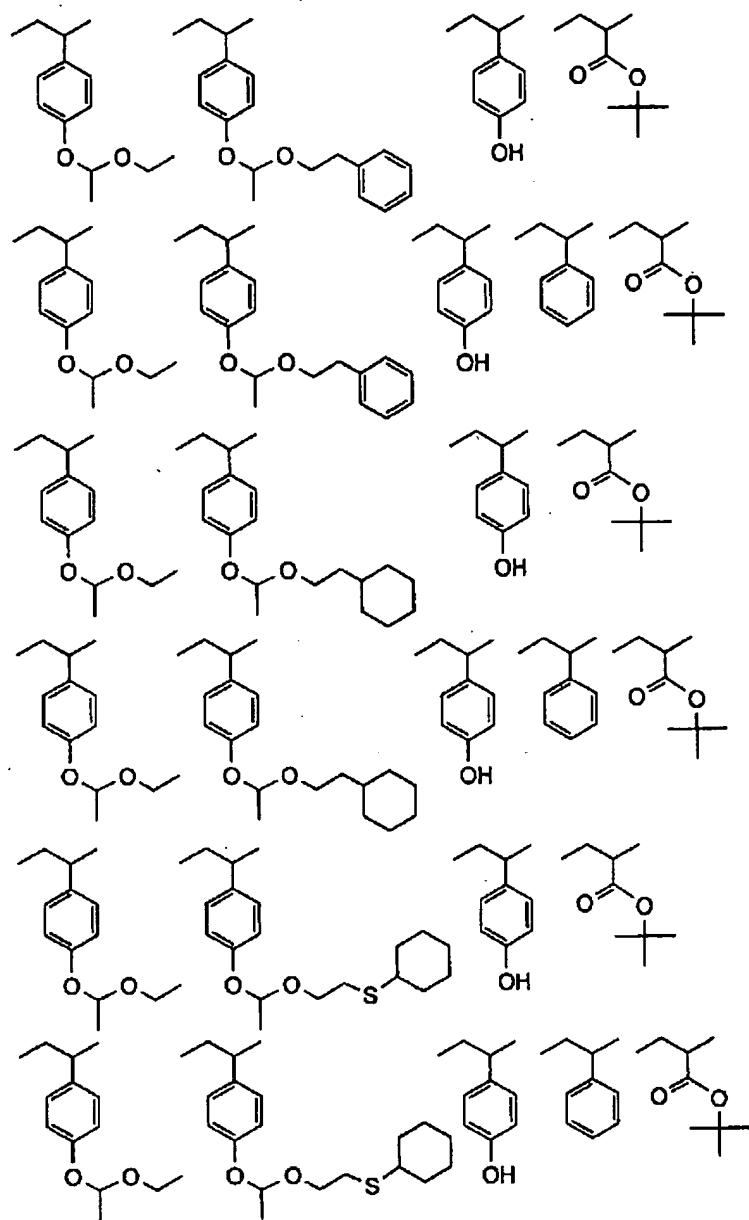


【0063】

[0063]

【化9】

[FORMULA 9]



【0064】

酸分解性ポリマー (a) の組成物中の含有量としては、該組成物の全固形分の重量に対して通常 70~98 重量% であり、好

[0064]

As a content in composition of acidolyses property polymer (a), it is ordinarily 70 to 98 weight% to weight of total solid of this composition.

ましくは75～96重量%であり、より好ましくは80～96重量%である。(b) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、「光酸発生剤(b)」ともいう)

Preferably it is 75 to 96 weight%.
More preferably, it is 80 to 96 weight%.
(b) Compound which generates acid by irradiation of actinic light or radiation (henceforth "photo-acid-generator (b)")

【0065】

本発明で使用される光酸発生剤(b)としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線またはイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0065】

As photo-acid-generator (b) used by this invention, light of public knowledge currently used for photoinitiator of photo cation cure, photoinitiator of optical radical polymerization, optical decolorizing agent of pigment, optical color-change agent, or micro resist (400 - 200 nm ultraviolet rays, far ultraviolet ray)
Most preferably, it can use compounds which generate acid by g line, h line, i line, KrF excimer laser light, ArF excimer laser light, electron beam, X-ray, molecular beam, or ion beam, and those mixtures, choosing them suitably.

【0066】

また、その他の本発明に用いられる活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、o-ニトロベンジル型保護基を有す

【0066】

Moreover, it can mention compound which is represented by onium salt, such as diazonium salts, ammonium salt, phosphonium salt, iodonium salt, sulfonium salt, selenonium salt, and arsonium salt, organic halogen compound, organometallic / organic halide, photo-acid generator that has o- nitro benzyl type protecting group, imino sulfonate, etc., for example as a compound which generates acid by irradiation of actinic light or radiation used for other this invention and which makes

る光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができ

photolyses and generates sulfonic acid, disulfone compound, diazo keto sulfone, diazo disulfone compound, etc.

【0067】

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物を用いることができる。

[0067]

Moreover, it can use group which generates acid by these lights, or compound which introduced compound into principal chain or side chain of polymer.

【0068】

さら
に
V.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、 A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、 D.H.R.Barton et al, J.Chem.Soc., (C), 329 (1970)、 米国特許第 3,779,778 号明細書、 欧州特許第 126,712 号明細書等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

[0068]

Moreover
V. N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980), A.Abad et al, Tetrahedron Lett., it can also use compound which generates acid by light of publication for (47)4555(1971), D.H.R.Barton et al, J.Chem.Soc., (C), 329 (1970), US Patent 3,779,778, and EP Patent 126,712 grade.

【0069】

上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG1) で

[0069]

In compound which degrades by irradiation of the above-mentioned actinic light or radiation, and generates acid, it demonstrates below particularly one used effectively.

(1) S-triazine derivative expressed with oxazole derivative or General formula (PAG2) expressed with following general formula

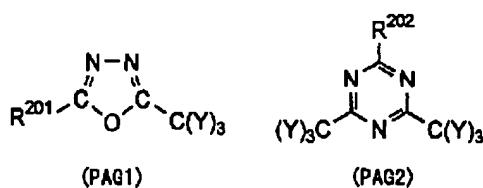
表されるオキサゾール誘導体または一般式 (PAG2) で表されるS-トリアジン誘導体。

[0070]

[00701]

【化10】

[FORMULA 10]



【0071】

式中、R²⁰¹ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰² は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルギル基、-C(Y)₃をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。

[0071]

In the Formula, R^{201} shows substituted or non-substituted aryl group, alkenyl group, aryl group with substituted or non-substituted R^{202} , alkenyl group, alkyl group, and $-C(Y)_3$. Y shows chlorine atom or bromine atom.

[0072]

具体的には以下の化合物を挙げ
ることができるがこれらに限定
されるものではない。

〔0072〕

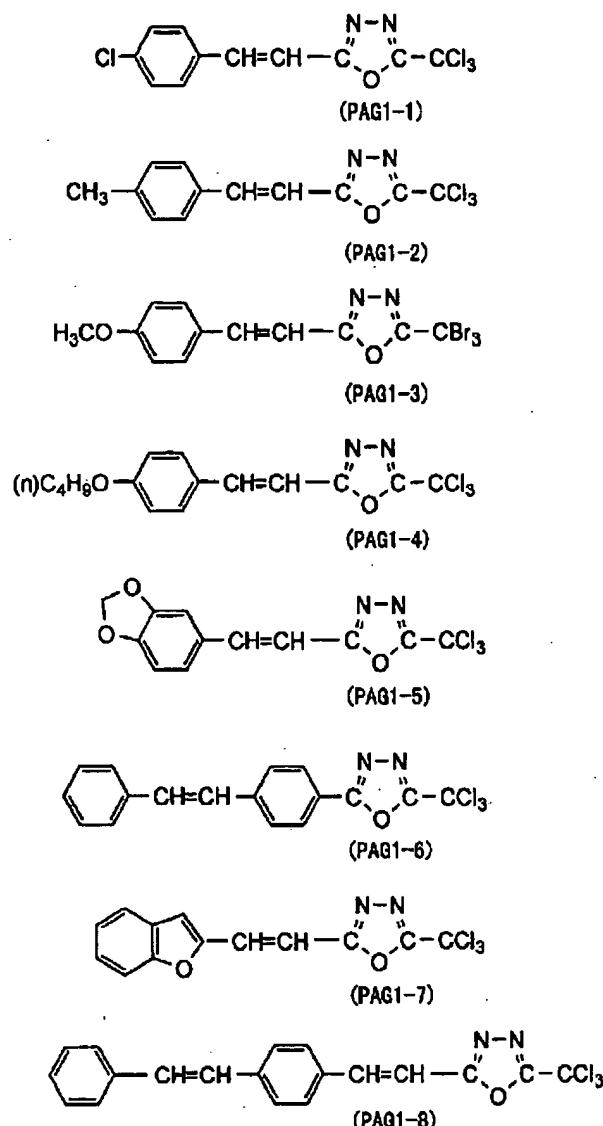
Although the following compounds can be mentioned specifically, it is not limited to these.

[0073]

〔0073〕

【化 11】

FORMULA 11

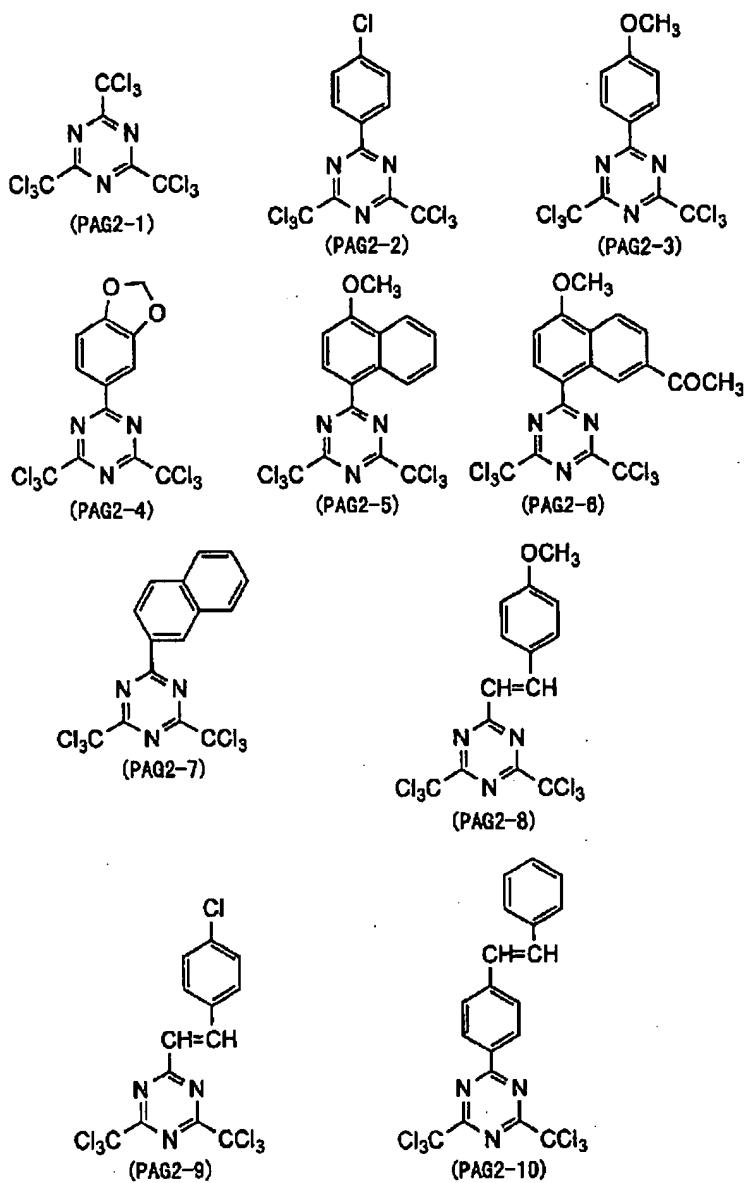


【0074】

[0074]

【化12】

[FORMULA 12]



【0075】

(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

[0075]

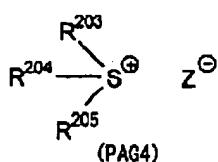
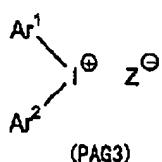
(2) Iodonium salt expressed with following General formula (PAG3), or sulfonium salt expressed with General formula (PAG4).

【0076】

[0076]

【化13】

[FORMULA 13]



【0077】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

[0077]

Formula Ar^1 and Ar^2 show respectively independently substituted or non-substituted aryl group here. R^{203} , R^{204} , and R^{205} respectively independently show substituted or non-substituted alkyl group and aryl group.

【0078】

Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 等のパーフルオロアルカシスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

[0078]

Z^- shows counter-anion, for example Perfluoro alkane sulfonic-acid anions, such as BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- , SiF_6^{2-} , ClO_4^- , CF_3SO_3^- etc., although condensation polynuclear aromatic sulfonic-acid anions, such as pentafluorobenzenesulfonic-acid anion and naphthalene-1-sulfonic-acid anion, anthraquinone sulfonic-acid anion, sulphonic-acid-group content stain, etc. can be mentioned, it is not limited to these.

【0079】

また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの 2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

[0079]

Moreover, it is sufficient to bond two and Ar^1 of R^{203} , R^{204} , and the R^{205} s, and Ar^2 through each single bond or substituent.

【0080】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0080]

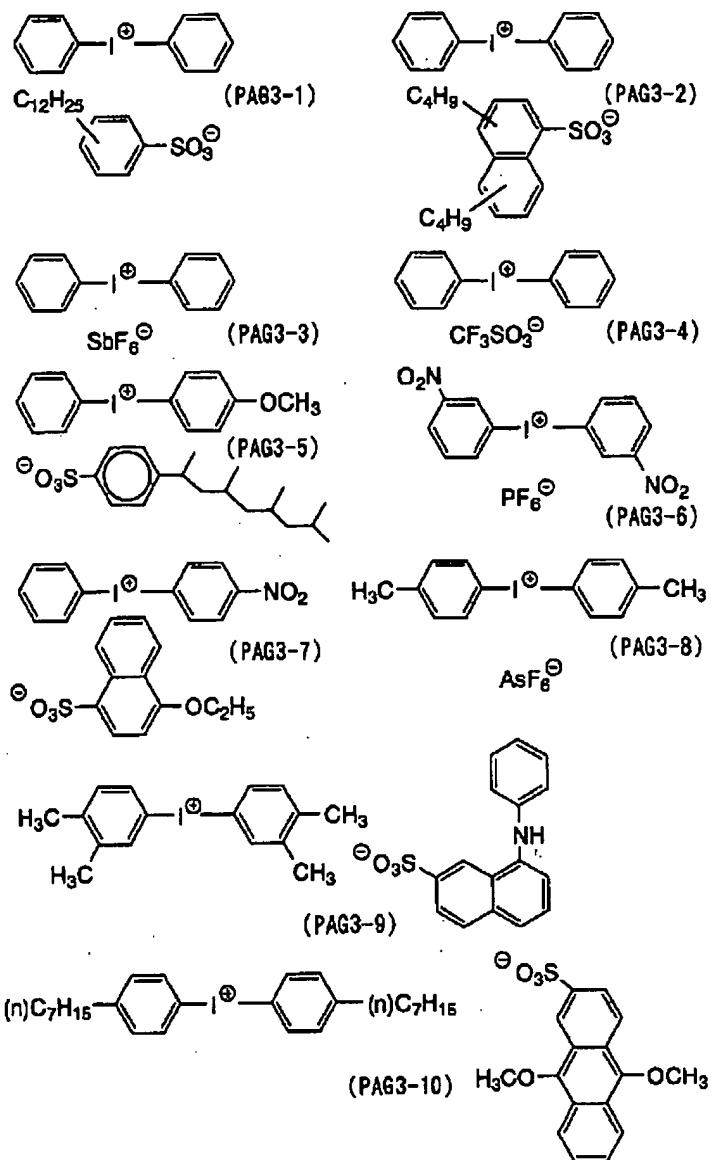
Although compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

【0081】

[0081]

【化14】

[FORMULA 14]

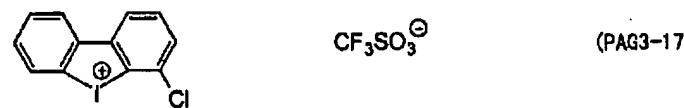
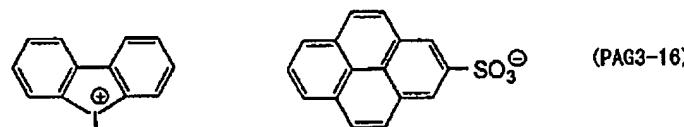
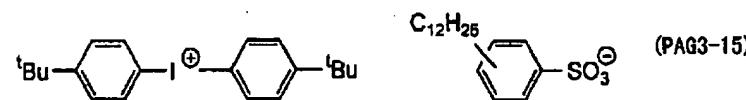
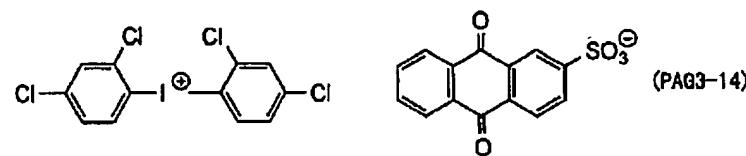
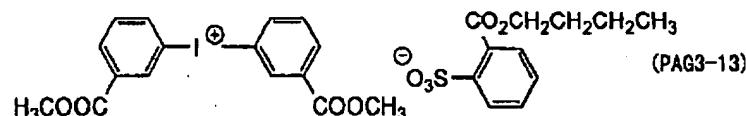
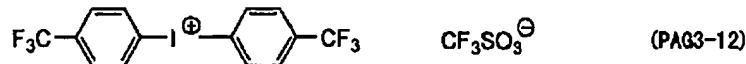
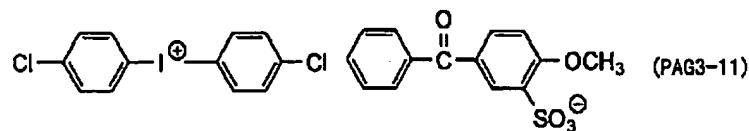


【0082】

[0082]

【化15】

[FORMULA 15]

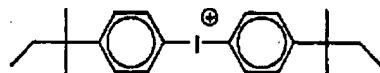
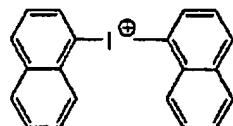
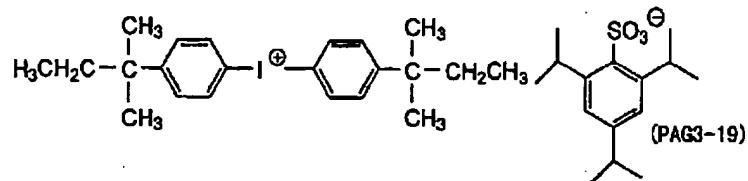
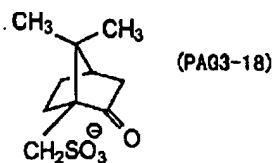
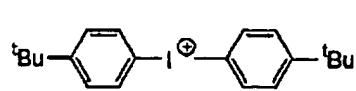


【0 0 8 3】

[0083]

【化 1 6】

[FORMULA 16]

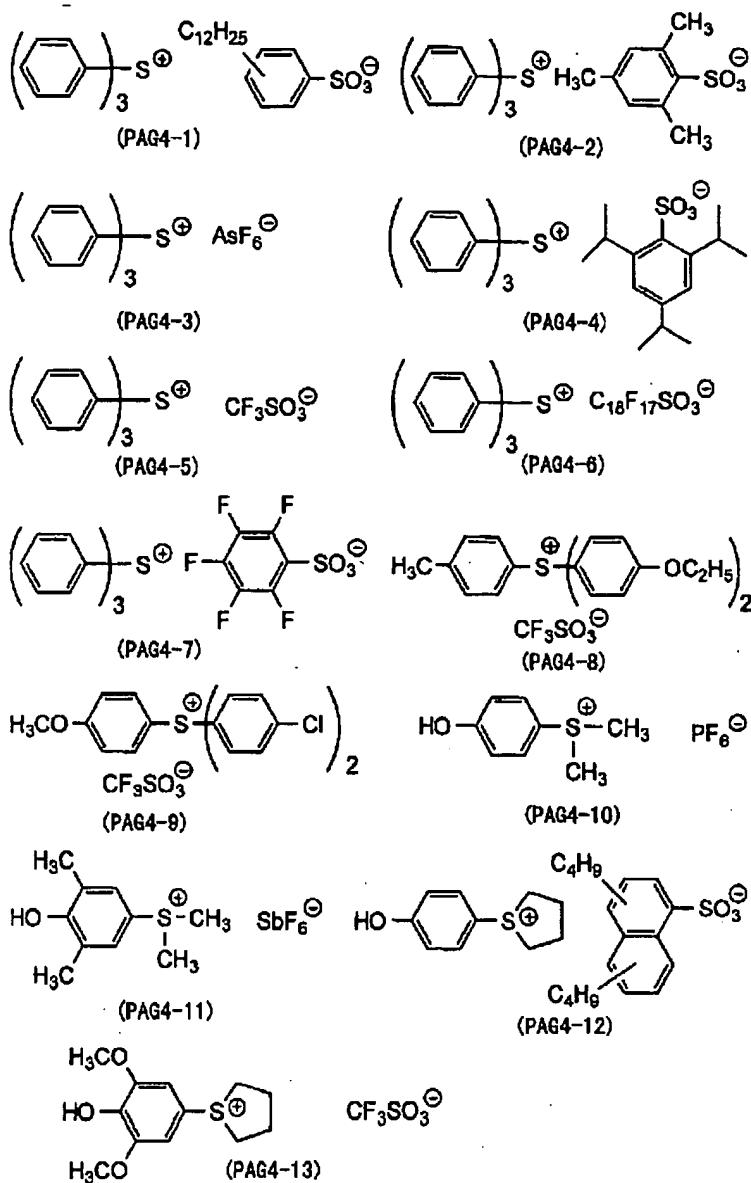


【0084】

[0084]

【化17】

[FORMULA 17]

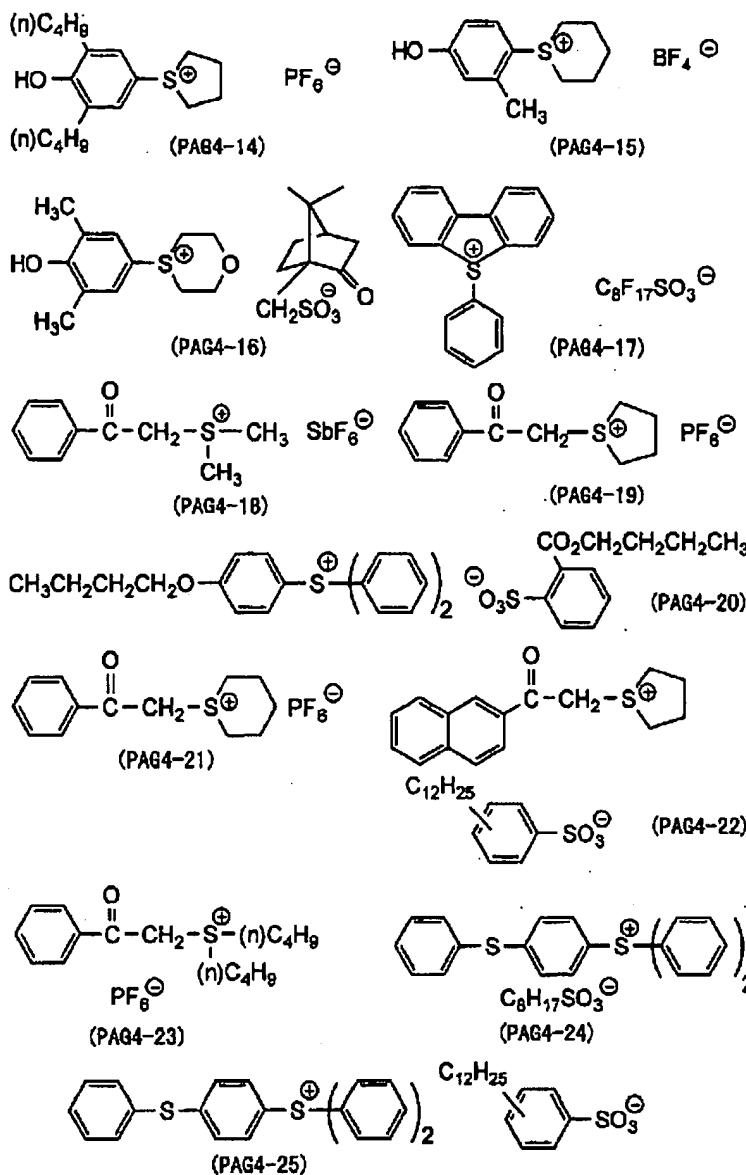


【0085】

[0085]

【化18】

[FORMULA 18]

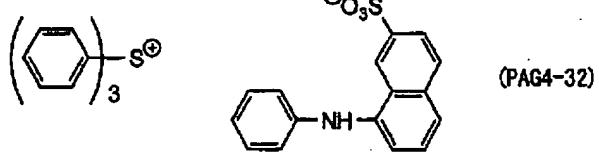
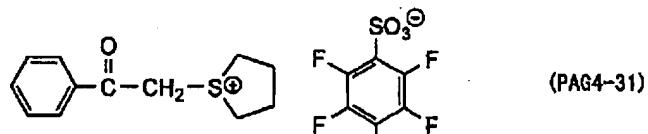
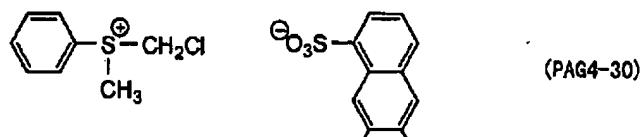
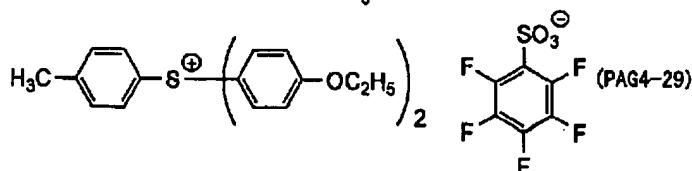
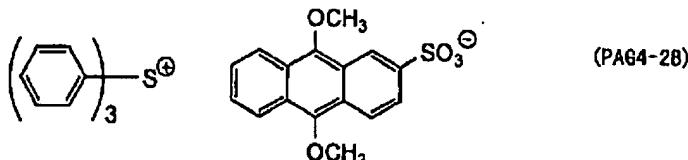
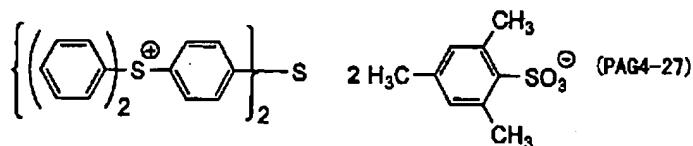
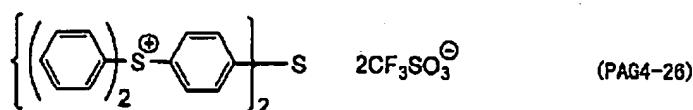


【0086】

[0086]

【化19】

[FORMULA 19]



【0087】

一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J.W.Knapczyk et al, J.Am.Chem.Soc., 91, 145(1969) 、 A.L.Maycock et al,

【0087】

General formula (PAG3) and the above-mentioned onium salt shown by (PAG4) are public knowledge.

For example, J.W.Knapczyk et al, J.Am.Chem.Soc., 91, 145 (1969), a.L. Maycock

J.Org.Chem.,35,2532,(1970)、
E.Goethas
etal ,Bull.Soc.Chem.Belg.,
73,546,(1964) 、 H.M.Leicester
J.Ame.Chem.Soc.,51,3587(192
9) 、 J.V.Crivello
etal,J.Polym.Chem.Ed.,18,2677
(1980)、米国特許第 2,807,648
号明細書及び同 4,247,473 号明
細書、特開昭 53-101,331 号公
報等に記載の方法により合成す
ることができる。

etal, J.Org.Chem., 35,2532, (1970), e. Goethas
etal, Bull.Soc.Chem.Belg., 73, and 546 (1964),
h.M. Leicester J.Ame.Chem.Soc., 51,3587
(1929), j. Be possible to synthesise by the
method of publication in V.Crivello etal,
J.Polym.Chem.Ed., 18,2677 (1980), US Patent
2,807,648 and 4,247,473,
Unexamined-Japanese-Patent No. 53-101,331,
etc.

【0088】

(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

[0088]

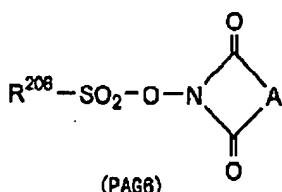
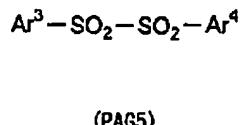
(3) Imino sulfonate derivative expressed with disulfone derivative or General formula (PAG6) expressed with following general formula (PAG5).

【0089】

[0089]

【化20】

[FORMULA 20]



【0090】

式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリー

[0090]

In the Formula, Ar^3 and Ar^4 show respectively independently substituted or non-substituted

ル基を示す。R²⁰⁶ は置換もしくは aryl group.

は未置換のアルキル基、アリー²⁰⁶ R shows substituted or non-substituted alkyl
ル基を示す。A は置換もしくは group and aryl group.

未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。A shows substituted or non-substituted alkylene
group, alkenylene group, and arylene group.

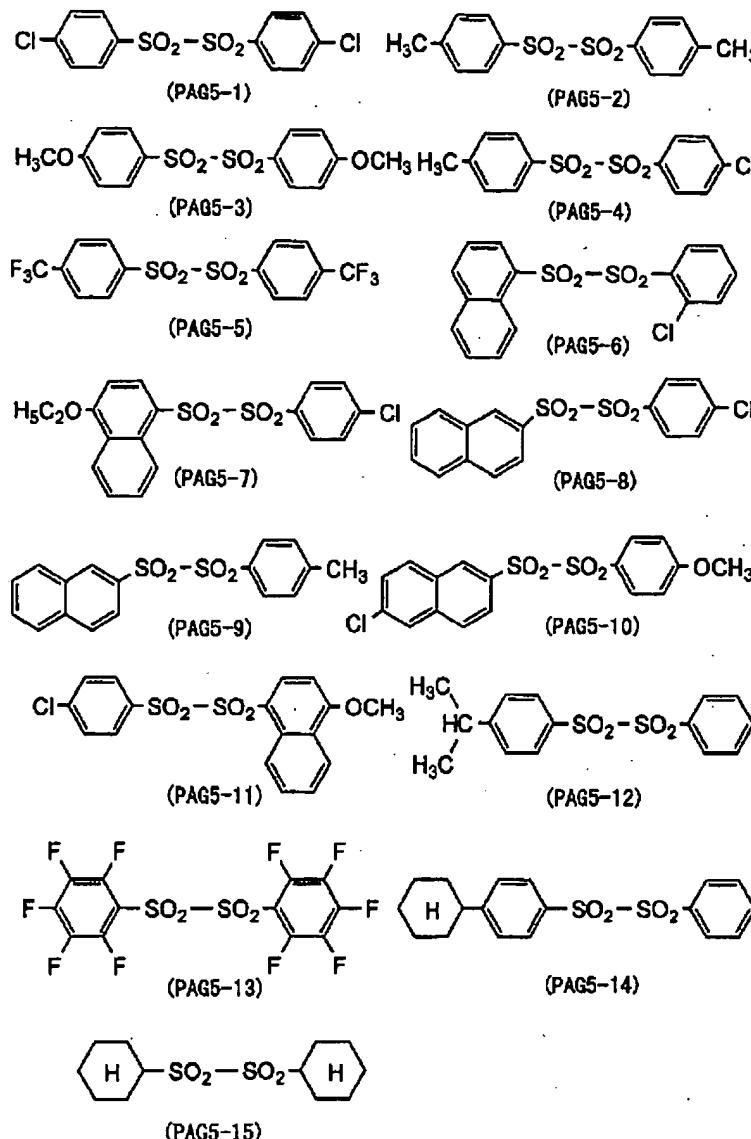
[0091]

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0091]

Although compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

[0092]**[化21]****[0092]****[FORMULA 21]**

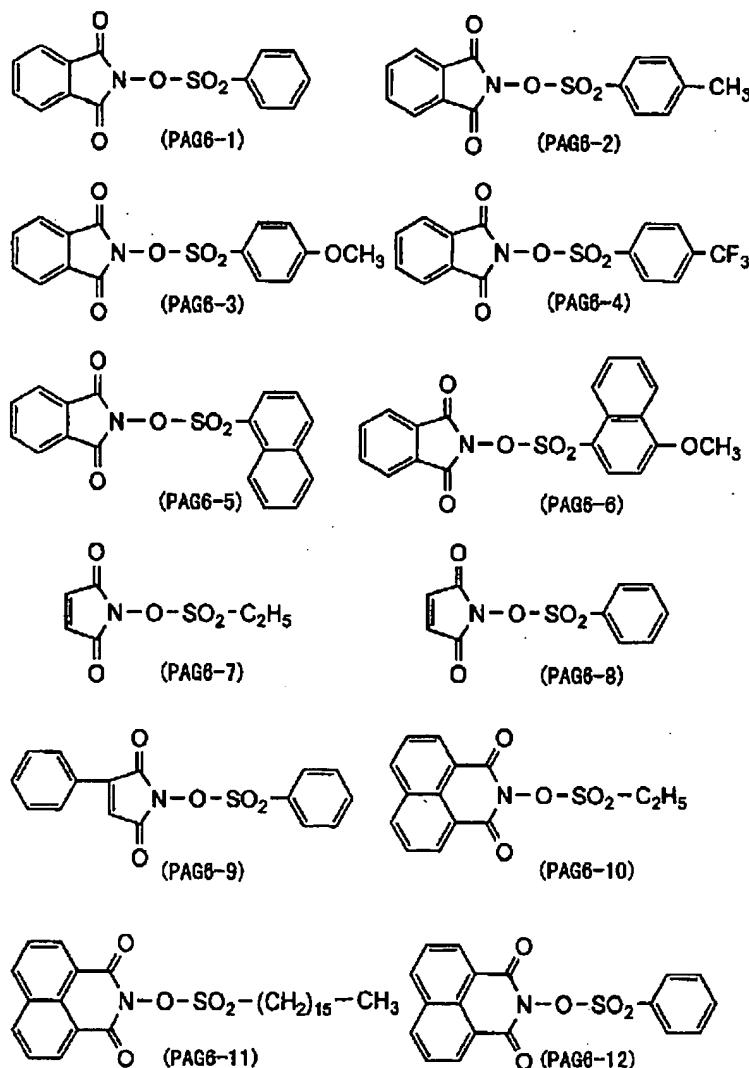


【0093】

[0093]

【化22】

[FORMULA 22]

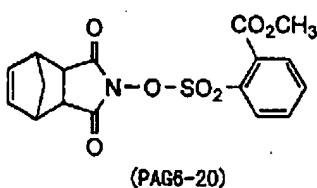
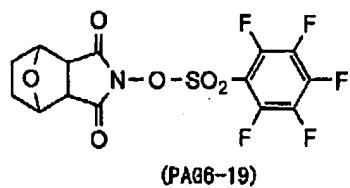
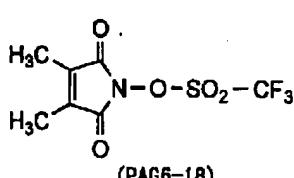
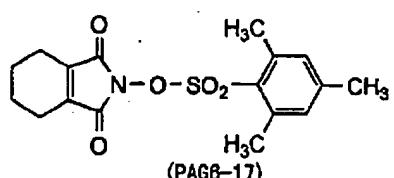
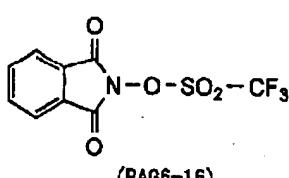
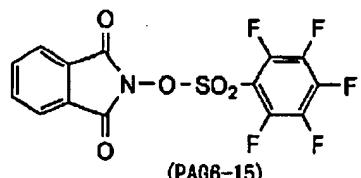
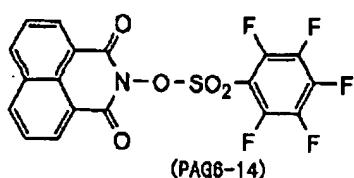
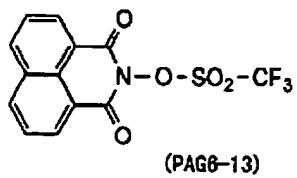


【0094】

[0094]

【化23】

[FORMULA 23]



【0095】

(4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

[0095]

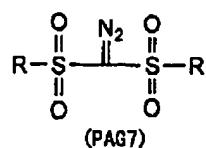
(4) Diazo disulfone derivative expressed with following general formula (PAG7).

【0096】

[0096]

【化24】

[FORMULA 24]



【0097】

ここでRは、直鎖、分岐または環状アルキル基、あるいは置換していくてもよいアリール基を表す。

[0097]

R expresses linear, branch or cyclic alkyl group or aryl group which may be substituted here.

【0098】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0098]

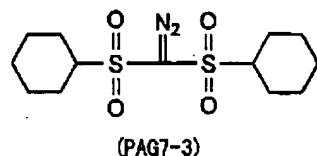
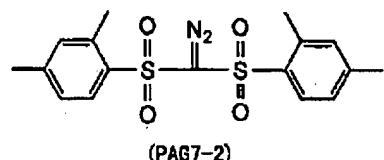
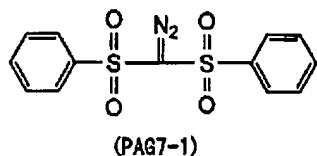
Although compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

【0099】

[0099]

【化25】

[FORMULA 25]



【0100】

これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、組成物中の固体分を基準として、通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸收が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

[0100]

Additional amount of compound which degrades by irradiation of these actinic lights or radiation, and generates acid is ordinarily used in 0.001 to 40 weight% of the range on the basis of solid content in composition, and, preferably, more preferably, is used in 0.1 to 5 weight% of range 0.01 to 20 weight%.

If there are few additional amounts of compound which degrades by irradiation of actinic light or radiation, and generates acid than 0.001 weight%, sensitivity will become low, and if there are more additional amounts than 40 weight%, optical absorption of resist will become higher too much, and neither aggravation of profile nor process (particularly it bakes) margin becomes narrow and is undesirable.

【0101】

(c) 溶剤

本発明の組成物は、上記各成分及び後述する任意成分を溶解する機溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トルエン、エチルアセテート、メチルラクタート、エチ

[0101]

(c) Solvent

It dissolves composition of this invention to machine solvent which dissolves each said component and component as desired which it mentions later, and applies it on support medium.

As solvent which it uses here, ethylene dichloride, cyclohexanone, cyclopentanone, 2-heptanone, (gamma)- butyrolactone, methyl ethyl ketone, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, ethylene-glycol-monoethyl-ether acetate, propylene glycol monomethyl ether, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, toluene, ethyl acetate, methyl lactate, ethyl

ロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましい。これらの有機溶剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0102】

上記の中でも、好ましい有機溶剤としては2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

lactate, methoxy methyl propionate, ethoxy ethylpropionate, methyl pyruvate, ethyl pyruvate, pyruvic-acid propyl, N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, tetrahydrofuran, etc.

These are desirable.

These organic solvents are single 1 type, or it can use them in combination of 2 or more type.

【0102】

Among the above, as desirable organic solvent 2-heptanone, (γ -butyrolactone, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, ethylene-glycol-monoethyl-ether acetate, propylene glycol monomethyl ether, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene-glycol momoethyl-ether acetate, methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, ethoxy ethylpropionate, N-methyl pyrrolidone, tetrahydrofuran

It can mention these.

【0103】

(本発明に使用されるその他の成分) 本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、樹脂成分として前記酸分解性ポリマー(a)以外に酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂を配合することができ、これにより感度が向上する。

[0103]

(Other component used for this invention)

It can mix with positive type photo-resist composition of this invention alkali-soluble resin which does not contain acidolyses property machine as resin component except for said acidolyses property polymer (a), and, thereby, sensitivity improves.

【0104】

酸分解基を含有していないアルカリ可溶性樹脂（以下単に「アルカリ可溶性樹脂」という）は、アルカリに可溶な樹脂であり、ポリヒドロキシスチレン、ノボラック樹脂及びこれらの誘導体を好ましくあげることができる。またp-ヒドロキシスチレン単位を含有する共重合樹脂もアルカリ可溶性であれば用いることができる。

[0104]

Alkali-soluble resin (only henceforth "alkali-soluble resin") which does not contain acidolyses group is resin soluble to alkali.

It can mention preferably polyhydroxy styrene, novolak resins, and these derivative.

Moreover, if copolymer containing p- hydroxy styrene unit is also alkali-soluble, it can use.

【0105】

なかでも、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-/m-ヒドロキシスチレン)共重合体、ポリ(p-/o-ヒドロキシスチレン)共重合体、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン)共重合体が好ましく用いられる。更にポリ(4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン)、ポリ(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルスチレン)の様なポリ(ア

[0105]

Among them, poly (p- hydroxy styrene) and poly (p- / m- hydroxy styrene) copolymer, poly (p- / o- hydroxy styrene) copolymer, and poly (p- hydroxy styrene / styrene) copolymer are used preferably.

Furthermore

Poly (alkylated hydroxy styrene) resin like poly (4-hydroxy- 3-methylstyrene) and poly (4-hydroxy- 3,5- dimethyl styrene), if some phenolic hydroxyl groups of the above-mentioned resin of resin alkylated or

ルキル置換ヒドロキシスチレン)樹脂、上記樹脂のフェノール性水酸基の一部がアルキル化またはアセチル化された樹脂もアルカリ可溶性であれば好ましく用いられる。

【0106】

更に、上記樹脂のフェノール核の一部(全フェノール核の30 mol%以下)が水素添加されている場合は、樹脂の透明性が向上し、感度、解像力、プロファイルの矩形形成の点で好ましい。

acetylated are also alkali-soluble, it will be used preferably.

[0106]

Furthermore, when hydrogenation of a part of phenol nucleus (30 mol% or less of all phenol nuclei) of the above-mentioned resin is made, the transparency of resin improves and it is desirable in respect of rectangular formation of sensitivity, resolving power, and profile.

【0107】

本発明において、上記酸分解性基を含有しないアルカリ可溶性樹脂の組成物中の添加量としては、組成物の固形分の全重量に対して、好ましくは2~60重量%であり、より好ましくは5~30重量%である。

[0107]

In this invention, preferably as an additional amount in composition of alkali-soluble resin which does not contain the above-mentioned acidolyses property machine, it is 2 to 60 weight% to total weight of solid content of composition.

More preferably, it is 5 to 30 weight%.

【0108】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解促進化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

[0108]

Furthermore, it can let positive type photo-resist composition of this invention contain as required acidolyses property dissolution promotion compound, stain, plasticizer, surface active agent, photosensitizer, basic compound, compound that promotes solubility with respect to developing solution.

【0109】

本発明のポジ型フォトレジスト

[0109]

In positive type photo-resist composition of this

組成物には、(d) フッ素系及び
／またはシリコン系界面活性剤
(フッ素系界面活性剤、シリコ
ン系界面活性剤及びフッ素原
子、シリコン原子の両方を含む
界面活性剤) を含有することが
できる。

invention

(d) It can contain fluorine type and/or silicon group surfactant (surface active agent including both fluoro-surfactant, silicon group surfactant and fluorine atom, and silicon atom).

【0110】

これらの界面活性剤として、例
えば特開昭 62-36663 号公報、
特開昭 61-226746 号公報、特開
昭 61-226745 号公報、特開昭
62-170950 号公報、特開昭
63-34540 号公報、特開平
7-230165 号公報、特開平
8-62834 号公報、特開平
9-54432 号公報、特開平 9-5988
号、米国特許第 5405720,
5360692, 5529881, 5296330,
5436098, 5576143, 5294511,
5824451 号公報記載の界面活性
剤を挙げることができ、下記市
販の界面活性剤をそのまま用い
ることもできる。

[0110]

As these surface active agents, it can mention surface active agent of Unexamined-Japanese-Patent No. 62-36663, 61-226746, 61-226745, 62-170950, 63-34540, Unexamined-Japanese-Patent No. 7-230165, 8-62834, 9-54432, 9-5988, US Patent 5405720, 5360692, 5529881, 5296330, 5436098, 5576143, 5294511, and 5824451, and can also use surface active agent of the following marketing as it is.

【0111】

使用できる市販の界面活性剤と
して、例えはエフトップ
EF301、EF303、(新秋田化成(株)
製)、フロラード FC430、431(住
友スリーエム(株)製)、メガファ
ック F171、F173、F176、F189、
R08 (大日本インキ化学工業
(株) 製)、サーフロン S-382、
SC101、102、103、104、105、

[0111]

As a surface active agent of marketing which can be used, they are EFTOP EF301 and EF303 and (product made from Early autumn Rice field Chemical conversion), flourad 430 and FC 431 (made by Sumitomo 3M), Megafaces F171, F173, F176, and F189, R08 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), it can mention fluoro-surfactant or silicon group surfactant, such as Surflon S-382, SC 101, 102,

106 (旭硝子 (株) 製)、トロイ ゾル S-366 (トロイケミカル社製) 等のフッ素系界面活性剤またはシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またボリシロキサンポリマーKP-341 (信越化学工業 (株) 製) もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0112]

これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分 100 重量%当たり、通常 0.01 重量%～2 重量%、好ましくは 0.01 重量%～1 重量% である。

[0113]

これらの界面活性剤は 1 種単独あるいは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

[0114]

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、(e) 塩基性化合物、より好ましくは有機塩基性化合物を用いることができる。これにより、保存時の安定性向上及び P E D (Post Exposure Delay)による線巾変化が少なくなるため好ましい。

[0115]

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、

103, 104, 105, and 106 (made by Asahi Glass Co., Ltd.), and Troyzole S-366 (made by Troy Chemical).

Moreover, it can use polysiloxane polymer KP-341 (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) as silicon group surfactant.

[0112]

Blending quantity of these surface active agents is per 100 weight% of solid contents in composition of this invention, usually, it is 0.01 weight% - 2 weight%, preferably, 0.01 weight% - 1 weight%.

[0113]

It can use these surface active agents individually by 1 type or in combination of 2 or more types.

[0114]

In positive type photo-resist composition of this invention
(e) Basic compound, more preferably, it can use organic-base property compound.
It is desirable in order that stability improvement at the time of storage and line-width change by PED (Post Exposure Delay) may decrease by this.

[0115]

Desirable organic-base property compound which can be used by this invention is strong

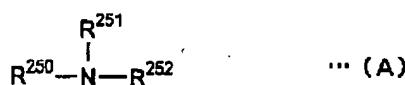
フェノールよりも塩基性の強い compound more basic than phenol.
 化合物である。中でも含窒素塩 Particularly nitrogen-containing basic
 基性化合物が好ましい。好まし compound is desirable.
 い化学的環境として、下記式 As desirable chemical environment, it can
 (A) ~ (E) 構造を挙げるこ mention following-formula (A)-(E) structure.
 とができる。

【0116】

[0116]

【化26】

[FORMULA 26]



【0117】

ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一または異なり、水素原
 子、炭素数1～6のアルキル基、
 炭素数1～6のアミノアルキル
 基、炭素数1～6のヒドロキシ
 アルキル基または炭素数6～2
 0の置換もしくは非置換のアリ
 ール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成
 してもよい。

[0117]

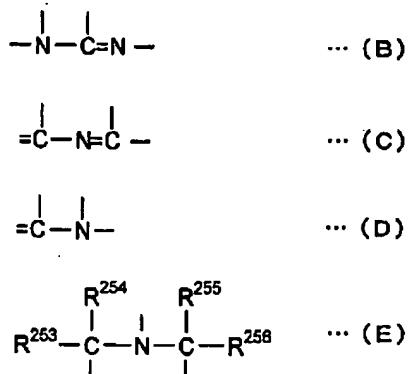
Here, R^{250} , R^{251} , and R^{252} are same or different,
 they are hydrogen atom, C1-6 alkyl group, and
 C1-6 aminoalkyl group, C1-6 hydroxyalkyl
 group, or C6-C20 (un)substituted aryl group.
 It may bond together mutually and R^{251} and R^{252}
 may form ring here.

【0118】

[0118]

【化27】

[FORMULA 27]



【0119】

式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す。

[0119]

In the Formula, R^{253} , R^{254} , R^{255} , and R^{256} are same or different, and show C1-6 alkyl group.

【0120】

更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物である。

[0120]

Furthermore, desirable compound is nitrogen-containing basic compound which has two or more nitrogen atoms of different chemical environment in nitrogen content ring compound or one molecule.

【0121】

窒素含有環状化合物としては、多環構造であることがより好ましい。窒素含有多環環状化合物の好ましい具体例としては、下記一般式(F)で表される化合物が挙げられる。

[0121]

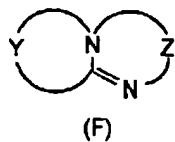
As a nitrogen content ring compound, it is more preferable that it is polycyclic structure. As a desirable example of nitrogen content polycyclic ring compound, compound expressed with following-general-formula (F) is mentioned.

【0122】

[0122]

【化28】

[FORMULA 28]



【0123】

式 (F) 中、Y、Zは、各々独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよく、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基を表す。

[0123]

Y and Z may respectively independently contain hetero atom in formula (F), it expresses linear, branched, cyclic alkylene group which may be substituted.

【0124】

ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数2～10個が好ましく、より好ましくは2～5個のものである。アルキレン基の置換基としては、炭素数1～6個のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。更に、一般式 (F) で示される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

[0124]

Here, as a hetero atom, nitrogen atom, sulfur atom, and oxygen atom are mentioned. As an alkylene group, C2-10 piece is desirable and, more preferably, is two to five pieces.

As a substituent of alkylene group, halogen atom besides C1-C6 alkyl group, aryl group, and alkenyl group and halogenated alkyl group are mentioned.

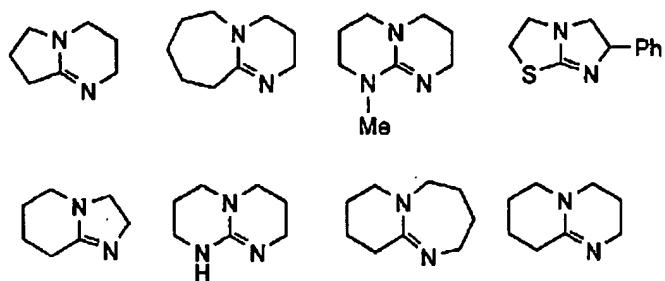
Furthermore, compound shown below is mentioned as an example of compound shown with General formula (F).

【0125】

【化29】

[0125]

[FORMULA 29]



【0126】

上記の中でも、1, 8-ジアザ
ビシクロ [5. 4. 0] ウンデ
カ-7-エン、1, 5-ジアザ
ビシクロ [4. 3. 0] ノナー-
5-エンが特に好ましい。

[0126]

Among the above,
1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene and
1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene are especially
preferable.

【0127】

一分子中に異なる化学的環境の
窒素原子を2個以上有する含窒
素塩基性化合物としては、特に
好ましくは、置換もしくは未置
換のアミノ基と窒素原子を含む
環構造の両方を含む化合物もし
くはアルキルアミノ基を有する
化合物である。特に好ましい化
合物として、グアニジン、1, 1-
ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-
テトラメチルグアニジン、2-アミノ
ピリジン、2-アミノピリジン、
3-アミノピリジン、4-アミ
ノピリジン、2-ジメチルアミ
ノピリジン、4-ジメチルアミ
ノピリジン、2-ジエチルアミ
ノピリジン、2-(アミノメチ

[0127]

It is compound which has compound or
alkylamino group including both of ring systems
which, most preferably, contain substituted or
non-substituted amino group and substituted or
non-substituted nitrogen atom as a
nitrogen-containing basic compound which has
two or more nitrogen atoms of different
chemical environment in one molecule.

As especially preferable compound, guanidine,
1,1-dimethyl guanidine, 1,1,3,3, - tetramethyl
guanidine, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine,
4-aminopyridine, 2-dimethylamino pyridine,
4-dimethylamino pyridine, 2-diethylamino
pyridine, 2-(aminomethyl)- pyridine, 2-amino -3-
methylpyridine, 2-amino -4- methylpyridine,
2-amino -5- methylpyridine, 2-amino -6-
methylpyridine, 3-amino-ethyl pyridine,

ル) ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、トリメチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

4-amino-ethyl pyridine, 3-amino pyrrolidine, piperazine, N-(2-amino ethyl) piperazine, N-(2-amino ethyl) piperidine, 4-amino -2,2,6,6-tetramethyl piperidine, 4-piperidino piperidine, 2-imino piperidine, 1-(2-amino ethyl) pyrrolidine, pyrazole, 3-amino -5- methyl pyrazole, 5-amino -3- methyl-1- p- tolyl pyrazole, pyrazine, 2-(aminomethyl)- 5-methyl pyrazine, pyrimidine, 2,4- diamino pyrimidine, 4,6-dihydroxy pyrimidine, 2-pyrazoline, 3-pyrazoline, N-amino morpholine, N-(2-amino ethyl) morpholine, trimethyl imidazole, triphenyl imidazole, methyl-di phenyl imidazole, etc.

Although these are mentioned, it is not limited to this.

【0128】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用い

[0128]

These basic compounds are used individually or in combination of 2 or more types.

られる。塩基性化合物の使用量は、組成物（固形分）100重量部に対し、通常、0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部である。0.01重量部未満では上記効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

Preferably the 0.001 to 10 weight-parts of the amount of basic compound used are ordinarily 0.01 to 5 weight-parts to 100 weight-parts (solid content) of compositions.

If it is less than 0.001 weight-parts, the above-mentioned effect is not acquired. On the other hand, when it exceeds 10 weight-parts, there exists trend for decline of sensitivity and the developability of non-exposing part to aggravate.

【0129】

本発明で使用できる現像液に対する溶解促進性化合物としては、フェノール性水酸基を2個以上、またはカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の中分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は上記と同じ理由で脂環族または脂肪族化合物が好ましい。

[0129]

As an auxiliytic compound with respect to developing solution which can be used by this invention, it is molecular weight 1,000 or less low molecular weight compound which makes one or more present [of two or more pieces or the carboxy group] for phenolic hydroxyl group. When it has carboxy group, the above, For-the-same-reasons alicyclic, or aliphatic compound is desirable.

【0130】

これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、本発明におけるポリマーに対して2～50重量%であり、更に好ましくは5～30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

[0130]

Desirable additional amount of these auxiliytic compound is 2 to 50 weight% to polymer in this invention. More preferably, it is 5 to 30 weight%. New disadvantage that image development residue aggravates and pattern deforms in additional amount which exceeded 50 weight% at the time of image development generates and is not desirable.

【0131】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、

[0131]

Such a molecular weight 1000 or less phenol compound can refer to method given in

特開平4-122938号公
報、特開平2-28531号公
報、米国特許第4916210
号明細書、欧州特許第2192
94号明細書等に記載の方法を
参考にして、当業者に於て容易
に合成することが出来る。

Unexamined-Japanese-Patent No. 4-122938,
2-28531, US Patent 4916210, and EP Patent
219294 grade, and can compound it easily in
those skilled in the art.

【0132】

フェノール化合物の具体例を以
下に示すが、本発明で使用でき
る化合物はこれらに限定される
ものではない。

[0132]

Example of phenol compound is shown below.
However, compound which can be used by this
invention is not limited to these.

【0133】

レゾルシン、フロログルシン、
2, 3, 4-トリヒドロキシベ
ンゾフェノン、2, 3, 4, 4'
-テトラヒドロキシベンゾフェ
ノン、2, 3, 4, 3', 4',
5' -ヘキサヒドロキシベンゾ
フェノン、アセトン-ピロガロ
ール縮合樹脂、フロログルコシ
ド、2, 4, 2', 4' -ビフ
エニルテトロール、4, 4' -
チオビス(1, 3-ジヒドロキ
シ)ベンゼン、2, 2', 4,
4' -テトラヒドロキシジフェ
ニルエーテル、2, 2', 4,
4' -テトラヒドロキシジフェ
ニルスルフォキシド、2, 2',
4, 4' -テトラヒドロキシジ
フェニルスルフオン、トリス(4
-ヒドロキシフェニル)メタン、
1, 1-ビス(4-ヒドロキシ
フェニル)シクロヘキサン、4,

[0133]

Resorcinol, phloroglucinol,
2,3,4-trihydroxybenzophenone, 2,3,4,4'-tetra
hydroxy benzophenone, 2,3,4,3',4',5'-hexa
hydroxy benzophenone, acetone-pyrogallol
condensation resin, phloro glucoside,
2,4,2',4'-biphenyl tetrol, 4,4'- thio bis (1,3-
dihydroxy) benzene, 2,2',4,4'-tetra hydroxy diphenyl
ether, 2,2',4,4'-tetra hydroxy diphenyl
sulfoxide, 2,2',4,4'-tetra hydroxy
diphenylsulphone, tris (4-hydroxyphenyl)
methane, 1,1-bis (4-hydroxyphenyl)
cyclohexane, 4,4- ((alpha)- methyl benzylidene)
bisphenol, (alpha), (alpha)', (alpha)"-tris
(4-hydroxyphenyl) -1,3,5-triisopropyl benzene,
(alpha), (alpha)', (alpha)"-tris (4-hydroxyphenyl)
-1- ethyl -4- isopropylbenzene, 1,2,2-tris
(hydroxyphenyl) propane, 1,1,2-tris (3,5-
dimethyl- 4-hydroxyphenyl) propane,
2,2,5,5-tetrakis (4-hydroxyphenyl) hexane, 1,2-
tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane, 1,1,3-tris
(hydroxyphenyl) butane, para [(alpha), (alpha),

4-(α -メチルベンジリデン) (α '), and (α ')-tetrakis
 ビスフェノール、 α , α' , α'' (4-hydroxyphenyl)]-xylene etc.
 ト里斯(4-ヒドロキシフェニル) - 1, 3, 5-トリイソ
 プロピルベンゼン、 α , α' ,
 α'' - ト里斯(4-ヒドロキシフェニル) - 1-エチル-4-
 イソプロピルベンゼン、1, 2,
 2-ト里斯(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-ト
 リス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、
 2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサ
 ン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、
 1, 1, 3-ト里斯(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ [α ,
 α' , α'' - テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシリ
 レン等を挙げることができる。

【0134】

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー #101、オイルイエロー #103、オイルピンク #312、オイルグリーン BG、オイルブルー BOS、オイルブルー #603、オイルブラック BY、オイルブラック BS、オイルブラック T-5005 (以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット (C I 42555)、メチルバイオレット (C I 42533)

[0134]

As suitable stain, there exist oil-based stain and basic stain.

It can mention oil yellow #101, oil yellow #103, oil pink #312, oil green BG, oil blue BOS, oil-blue #603, oil black BY, oil black BS, oil black T-505 (above Orient chemical industry incorporated company make), crystal violet (CI42555), Methyl Violet (CI42535), rhodamine B (CI45170B), malachite green (CI42000), methylene blue (CI52015), etc. specifically.

5)、ローダミンB (C I 4 5 1
7 0 B)、マラカイトグリーン
(C I 4 2 0 0 0)、メチレンブ
ルー (C I 5 2 0 1 5) 等を挙
げることができる。

【0135】

露光による酸発生率を向上させ
る為、さらに下記に挙げるよう
な光増感剤を添加する事がで
きる。好適な光増感剤としては、
具体的にはベンゾフェノン、p, p'
-テトラメチルジアミノベ
ンゾフェノン、p, p'-テト
ラエチルエチルアミノベンゾフ
エノン、2-クロロチオキサン
トン、アントロン、9-エトキ
シアントラセン、アントラセン、
ピレン、ペリレン、フェノチア
ジン、ベンジル、アクリジンオ
レンジ、ベンゾフラビン、セト
フラビン-T、9, 10-ジフ
ェニルアントラセン、9-フル
オレノン、アセトフェノン、フ
エナントレン、2-ニトロフル
オレン、5-ニトロアセナフテ
ン、ベンゾキノン、2-クロロ
-4-ニトロアニリン、N-ア
セチル-p-ニトロアニリン、
p-ニトロアニリン、N-アセ
チル-4-ニトロ-1-ナフチ
ルアミン、ピクラミド、アント
ラキノン、2-エチルアントラ
キノン、2-tert-ブチルアント
ラキノン1, 2-ベンズアンス
ラキノン、3-メチル-1, 3

[0135]

Since acid incidence by exposure is improved, it can add photosensitizer which is moreover listed below.

As a suitable photosensitizer, they are benzophenone and p,p'-tetramethyldiaminobenzophenone specifically, p,p'-tetraethyl ethylamino benzophenone, 2-chloro thioxanthone, antron, 9-ethoxy anthracene, anthracene, pyrene, perylene, phenothiazine, benzyl, acridine orange, benzo fulavin, ceto fulavin - T, 9,10-diphenyl anthracene, 9-fluorenone, acetophenone, phenanthrene, 2-nitro fluorene, 5-nitro acenaphthene, benzoquinone, 2-chloro-4-nitroaniline, N-acetyl- para nitroaniline, para nitroaniline, N-acetyl- 4-nitro- 1-naphthylamine, picramide, anthraquinone, diethyl anthraquinone, 2-tert- butyl anthraquinone 1,2-benz anthraquinone, 3-methyl -1,3- diaza-1,9-benzanthrone, di-benzal acetone, 1,2-naphthoquinone, 3,3'- carbonyl-bis(5,7-dimethoxy carbonyl cumarin), coronene, etc.

Although it is these, it is not limited to these.

ージアザー 1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノン、3, 3'-カルボニルービス (5, 7-ジメトキシカルボニルクマリン) 及びコロネン等であるが、これらに限定されるものではない。

【0136】

また、これらの光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

[0136]

Moreover, it can use these photosensitizers also as a light_absorbing_agent of extreme ultraviolet radiation of light source.

In this case, light_absorbing_agent reduces reflection light from base plate, by making few influence of multipath reflection in resist membrane, it expresses effect of standing-wave improvement.

【0137】

本発明においては、上記フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアルキルエーテル類、ポリオキシエチレ

[0137]

In this invention, it can also add other surface active agents except for the above-mentioned fluorine type and/or silicon group surfactant.

Specifically, polyoxyethylene alkyl ether, such as polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearyl ether, polyoxyethylene cetyl ether, and polyoxyethylene oleyl ether

Polyoxyethylene alkylallyl ether, such as polyoxyethylene octyl-phenol ether and polyoxyethylene nonyl-phenol ether

Sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymers, sorbitan monolaurate, sorbitan mono palmitate, sorbitan mono stearate, sorbitan mono oleate, sorbitan tri oleate, and sorbitan tri stearate

ン・ポリオキシプロピレンプロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

Nonionic surface active agents, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan mono palmitate, polyoxyethylene sorbitan mono stearate, polyoxyethylene sorbitan tri oleate, and polyoxyethylene sorbitan tri stearate, etc.

It can mention these.

【0138】

これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量%当たり、通常、2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。

[0138]

As for blending quantity of these surface active agents, it is per 100 weight% of solid contents in composition of this invention, usual, and 2 weight% or less, preferably, 1 weight% or less.

【0139】

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

[0139]

It may add these surface active agents independently, and can also add them in some combination.

【0140】

本発明に係わるポジ型フォトレ

[0140]

It performs prebaking, after applying positive

ジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーティー等の適当な塗布方法により塗布した後プリベークを行い、所定のマスクを通して露光し、ポストベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250 nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248 nm）、ArFエキシマレーザー（193 nm）、F₂エキシマレーザー（157 nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0141】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエ

type photo-resist composition concerning this invention with suitable coating methods, such as spinner and coater, on base plate (example: silicon / silicon-dioxide coating) which is used for manufacture of precision integrated circuit element, and it exposes through fixed mask, it can obtain good resist pattern by developing by performing post-baking. As an exposure light here, preferably it is far ultraviolet ray with a wavelength of 250 nm or less.

Specifically, KrF excimer laser (248 nm), ArF excimer laser (193 nm), F₂ excimer laser (157 nm), X-ray, electron beam, etc. are mentioned.

[0141]

As developing solution of positive type photo-resist composition of this invention, primary amine, such as inorganic alkalis, such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium carbonate, sodium silicate, sodium metasilicate, and ammonia water, ethylamine, and n propylamine
2nd amines, such as diethylamine and di-n butylamine, 3rd amines, such as triethylamine and methyl-di ethylamine, alcohol amines, such as dimethylethanolamine and triethanolamine, quaternary ammonium salts, such as tetramethyl ammonium hydroxide and tetraethylammonium hydroxide, alkaline aqueous solutions, such as cyclic amines, such as pyrrole and piperadine

チルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

【0142】

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

[0142]

Furthermore, it can also use alcohol and surface active agent for the above-mentioned alkaline aqueous solution, making suitable-amount adding.

【0143】

[0143]

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[EXAMPLES]

Hereafter, Example still more specifically demonstrates this invention.
This invention is not limited to the following Examples.

【0144】

合成例1 (フェノール性水酸基を有するポリマー:樹脂R-1の合成)

p-アセトキシスチレン32.4 g (0.2モル) をメタノール120 mlに溶解し、窒素気流下攪拌し、60°Cにてアズビスイソブチルニトリル (AIBN) 0.033 gを添加し、12時間攪拌を続けて重合を行った。反応液に希塩酸を添加してアセトキシ基を切断した後減圧蒸留により揮発分を留去した。得られた樹脂を再度メタノール150 mlに溶解し、大量の水

[0144]

Synthesis example 1 (polymer which has phenolic hydroxyl group: composition of resin R-1)

It dissolves p-acetoxy styrene 32.4g (0.2 mol) in methanol 120 ml, it agitates under nitrogen stream, it adds isobutyronitrile (AIBN) 0.033g at 60 degrees C, it performed polymerization for churning continuously for 12 hours.

After adding diluted hydrochloric acid to reaction mixture and cutting acetoxy group, it distilled volatile matter by vacuum distillation.

It dissolved obtained resin in methanol 150 ml again, it added to a lot of water, and obtained white polymer.

It dried resin which repeated operation which

に添加して白色のポリマーを得た。このポリマーを再度メタノールに溶解し大量の水に添加する操作を3回繰り返し、得られた樹脂を真空乾燥器中60°Cで

24時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(樹脂R-1)を得た。

得られた樹脂の重量平均分子量は15,000であった。

【0145】

合成例2(フェノール性水酸基を有するポリマー:樹脂R-2の合成)

定法に従って、脱水、蒸留精製したp-tert-ブトキシスチレンモノマー35.25g(0.2モル)及びp-tert-ブチルスチレン2.42g(0.0151モル)をテトラヒドロフラン100m1に溶解した。

窒素気流及び搅拌下、83°Cにてアゾビスイソブチルニトリル(AIBN)0.033gを3時間おきに3回添加し、最後に更に6時間搅拌を続けることにより、重合反応を行った。

反応液をヘキサン1200m1に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、テトラヒドロフラン150m1に溶解した。これに4N塩酸を添加し、6時間加熱還流することにより加水分解させた後、5Lの超純水に再沈し、この樹脂

dissolves this polymer in methanol again and it adds to a lot of water 3 times, and was obtained at 60 degrees C in vacuum desiccator for 24 hours, and obtained poly (p- hydroxy styrene) (resin R-1).

Weight average molecular weight of obtained resin was 15,000.

[0145]

Synthesis example 2 (polymer which has phenolic hydroxyl group: composition of resin R-2)

It followed usual method, and it dehydrated and dissolved p-tert- butoxy styrene-monomer 35.25g (0.2 mol) and p-tert- butyl styrene 2.42g (0.0151 mol) which made distillation purification in tetrahydrofuran 100 m1.

Finally furthermore, it performed polymerization reaction by continuing churning for 6 hours by adding isobutyronitrile (AIBN) 0.033g 3 times every 3 hours at 83 degrees C under nitrogen stream and churning.

It threw reaction mixture into hexane 1200 m1, and precipitated white resin.

It dissolved obtained resin in tetrahydrofuran 150 m1 after drying.

It added 4N hydrochloric acid to this, and after making it hydrolyze by heat-refluxing for 6 hours, it reprecipitated to ultrahigh pure water of 5L, and it separated by filtration this resin, and rinsed and dried.

Furthermore, it dissolved in tetrahydrofuran 200 m1, and it performed dropwise addition and

を濾別し、水洗、乾燥した。更にテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、5 L の超純水に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を 3 回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で 60 °C、24 時間乾燥し、ポリ (p-ヒドロキシスチレン / p-tert-ブチルスチレン) 共重合体 (樹脂 R-1)を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は 10,000 であった。

【0146】

合成例 3 (フェノール性水酸基を有するポリマー: 樹脂 R-3 の合成)

p-ヒドロキシスチレン 40 g (0.33 モル)、アクリル酸 tert-ブチル 10.7 g (0.08 モル) をジオキサン 50 g に溶解しアゾビスイソブチルニトリル (AIBN) 8 g を加えて、窒素気流下 60 °C にて 8 時間加熱攪拌を行った。反応液を 1200 ml のヘキサンに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、アセトニに溶解し、5 L の超純水に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を 3 回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で 60 °C、24 時間乾燥し、ポリ (p-ヒドロキシスチレン / tert-ブチラクリルアクリ

reprecipitation, agitating vigorously to ultrahigh pure water of 5L.

It repeated this reprecipitation operation 3 times.

It dried 60 degrees C of obtained resin in vacuum desiccator for 24 hours, and obtained poly (p- hydroxy styrene / p-tert- butyl styrene) copolymer (resin R-2).

Weight average molecular weight of obtained resin was 10,000.

[0146]

Synthesis example 3 (polymer which has phenolic hydroxyl group: composition of resin R-3)

It dissolves p- hydroxy styrene 40g (0.33 mol) and acrylic acid tert- butyl 10.7g (0.08 mol) in dioxane 50g.

It adds isobutyronitrile (AIBN) 8g, it performed heat churning at 60 degrees C under nitrogen stream for 8 hours.

It threw reaction mixture into 1200 ml hexane, and precipitated white resin.

It performed dropwise addition and reprecipitation, having dissolved in acetone and agitating obtained resin vigorously to ultrahigh pure water of 5L after drying.

It repeated this reprecipitation operation 3 times.

It dried 60 degrees C of obtained resin in vacuum desiccator for 24 hours, and obtained poly (p- hydroxy styrene / tert- butylacrylate) copolymer (resin R-3).

リレート) 共重合体 (樹脂R-3) を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は21,000であった。

Weight average molecular weight of obtained resin was 21,000.

【0147】

合成例4 (酸分解性ポリマー(a) : ポリマーB-1の合成)

日本曹達(株) 製のポリ(p-ヒドロキシスチレン) (樹脂R-4) (分子量10000) 50gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 240gに溶解し、この溶液を60°C、20mmHgまで減圧して約40gの溶剤を系中に残存している水と共に留去した。20°Cまで冷却し、エチルビニルエーテル6.1g、別途合成したシクロヘキシリフエノキシエチルビニルエーテル4.0gとパラトルエンスルホン酸0.02gを添加し、室温にて1時間攪拌した。その後、トリエチルアミン0.02gを添加して中和し、酢酸エチル240g、水140gにより抽出操作を3回行った。得られたポリマーをB-1とした。

【0147】

Synthesis example 4 (acidolyses property polymer (a): composition of polymer B-1)

It dissolves poly (p-hydroxy styrene) (resin R-4) (molecular weight 10000) 50g by Nippon Soda Co., Ltd. in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA) 240g, it reduce pressured this solution to 60 degrees C and 20 mmHg, and distilled about 40g solvent with water which remains in type.

It cooled to 20 degrees C, added ethyl-vinyl-ether 6.1g, cyclohexyl phenoxyethyl vinyl ether 4.0g compounded separately, and 0.02g of paratoluene sulfonic acids, and agitated at room temperature for 1 hour.

After that, it added triethylamine 0.02g, and neutralized and 240g of ethyl acetate and 140g of water performed extraction operation 3 times. It made obtained polymer into B-1.

【0148】

合成例5~13 (酸分解性ポリマー(a) : ポリマーB-2~B-10の合成)

表1に示すフェノール性水酸基を有するポリマー(幹ポリマ

【0148】

Synthesis example 5-13 (acidolyses property polymer (a): composition of polymer B-2-B-10)

Other than having used polymer (trunk polymer) which has phenolic hydroxyl group shown in Table 1, and two kinds of each alkylvinyl ethers,

一)、2種の各各のアルキルビニルエーテルを用いた以外は合成例4と同様にして酸分解性ポリマーを合成し、得られたポリマーをB-2～B-10とした。また、比較例用樹脂(C-1)を、アルキルビニルエーテルを表1に記載の1種のみを用いる以外は、上記と同様にして合成した。

【0149】

[0149]

【表1】

[TABLE 1]

表1

合成例	酸分解性 ポリマー	幹ポリマー (50g)	アルキルビニル エーテル 1 ()内g	アルキルビニル エーテル 2 ()内g
5	B-2	R-1	イソブチニル エーテル (6.1g)	シクロヘキシルフェノキシエチルビニル エーテル (9.6g)
6	B-3	R-2	イソブチニル エーテル (6.1g)	t-アツチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチルビニル エーテル (12.1g)
7	B-4	R-3	イソブチニル エーテル (6.1g)	シクロヘキシルエチルビニル エーテル (11.3g)
8	B-5	R-1	イソアツチルビニル エーテル (6.1g)	シクロヘキシルオキシエチルビニル エーテル (13.5g)
9	B-6	R-2	イソブチニル エーテル (6.1g)	ニ-アツチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチルビニル エーテル (9.7g)
10	B-7	R-3	イソアツチルビニル エーテル (6.1g)	フェノキシエチルビニル エーテル (7.8g)
11	B-8	R-4	イソブチニル エーテル (6.1g)	4-カルボニルシクロヘキシルフェノキシエチルビニル エーテル (8.8g)
12	B-9	R-4	イソアツチルビニル エーテル (7.1g)	ヘンソシルビニル エーテル (9.1g)
13	B-10	R-4	イソブチニル エーテル (6.1g)	シクロヘキシルビニル エーテル (8.8g)
比較例 用樹脂	C-1	R-4	イソブチニル エーテル (8.5g)	-

Table 1

(by column)

Synthesis example

Resin for Comparative Example

Acidolyses property polymer
 Trunk polymer (50g)
 Alkylvinyl ether 1 () Inside g
 Ethyl vinyl ether (6.1g)
 Ethyl vinyl ether (6.1g)
 Ethyl vinyl ether (6.1g)
 Isobutyl vinyl ether (6.1g)
 Ethyl vinyl ether (6.1g)
 Isobutyl vinyl ether (6.1g)
 Ethyl vinyl ether (6.1g)
 Isobutyl vinyl ether (7.1g)
 Ethyl vinyl ether (6.1g)
 Ethyl vinyl ether (8.5g)
 Alkylvinyl ether 2 () Inside g
 Cyclohexyl phenoxyethyl vinyl ether (9.6g)
 t- butyl cyclohexyl carbonyloxy ethyl vinyl ether (12.1g)
 Cyclohexyl ethyl vinyl ether (11.3g)
 Cyclohexyl thio ethyl vinyl ether (13.5g)
 n- butyl cyclohexyl carbonyloxy ethyl vinyl ether (9.7g)
 Phenoxyethyl vinyl ether (7.8g)
 4-carbonyl cyclohexyl phenoxyethyl vinyl ether (8.8g)
 Benzyl vinyl ether (9.1g)
 Cyclohexyl vinyl ether (8.8g)

【0150】

上記酸分解性ポリマーB-1～B-10及びC-1の各溶液を、PGMEA中の固形分濃度が20重量%となるように調整して、下記実施例及び比較例に用いた。

[0150]

It adjusted each solution of above-mentioned acidolyses property polymer B-1-B-10 and C-1 so that solid-content concentration in PGMEA might become 20 weight%, and it used it for the following Example and Comparative Example.

【0151】

[0151]

実施例 1 ~ 12、比較例 1 (ポジ型フォトレジスト組成物の調製と評価)

下記表 2 に示す各成分を PGMEA 8.4 g に溶解し、0.1 μ m のフィルターで濾過してポジ型フォトレジスト組成物を調製した。酸分解性ポリマーは全て PGMEA 30% 溶液をそれぞれ 7.66 g 用いた。

Example 1-12, Comparative Example 1
(manufacture and evaluation of positive type photo-resist composition)

It dissolved each component shown in the following table 2 in PGMEA8.4g, it filtrated with 0.1 micrometer filter, and prepared positive type photo-resist composition.

All acidolyses property polymers each used 7.66g of PGMEA30% solutions.

ぞれ 7.66 g 用いた。

【0152】

[0152]

【表 2】

[TABLE 2]

表 2

	酸分解性 ポリマー	光酸発生剤 ()内 g	界面活性剤	堿基性化合物 ()内 g
実施例 1	B-1	D-1(0.04g) D-3(0.06g)	F-1	DBN (0.01g)
実施例 2	B-2	D-2(0.11g)	F-1	DBN (0.01g)
実施例 3	B-3	D-3(0.10g)	F-2	DBN (0.01g)
実施例 4	B-4	D-1(0.09g)	F-1	DBN (0.01g)
実施例 5	B-5	D-2(0.10g)	F-2	DMAP(0.02g)
実施例 6	B-6	D-1(0.10g)	F-1	トリオキサルアミン (0.01g)
実施例 7	B-7	D-2(0.11g)	F-2	DMAP(0.02g)
実施例 8	B-8	D-1(0.04g) D-3(0.06g)	F-1	DBN (0.01g)
実施例 9	B-9	D-2(0.11g)	F-1	トリオキサルアミン (0.01g)
実施例 10	B-10	D-1(0.10g)	F-1	DMAP(0.02g)
実施例 11	B-1	D-1(0.04g) D-3(0.06g)	—	DBN (0.01g)
実施例 12	B-1	D-1(0.10g)	—	—
比較例 1	C-1	D-1(0.10g)	F-1	DBN (0.01g)

界面活性剤の量は、全てレジスト溶液に対して 100 ppm。

Table 2

(by column)

Example 1

Example 2

Example 3

Example 4

Example 5

Example 6

Example 7

Example 8

Example 9

Example 10

Example 11

Example 12

Comparative Example 1

Acidolyses property polymer

Photo-acid generator () Inside g

Surface active agent

Basic compound () Inside g

Trioctylamine (0.01g)

Trioctylamine (0.01g)

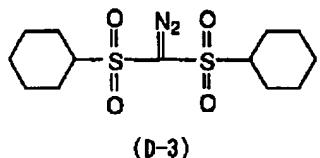
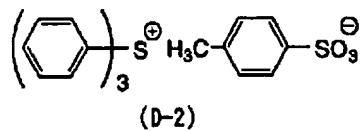
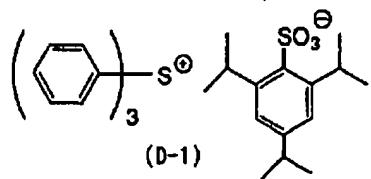
Quantity of surface active agent is 100 ppm to all resist solutions.

【0 1 5 3】

【0153】

【化30】

【FORMULA 30】



【0154】

界面活性剤として用いた「F-1」はメガファックR08（大日本インキ化学工業（株）製）、「F-2」はトロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）を示す。

[0154]

"F-1" used as a surface active agent shows Megaface R08 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), and "F-2" shows Troyzole S-366 (made by Troy Chemical).

【0155】

また、塩基性化合物として用いた「DBN」は1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、「DMAP」は4-N,N-ジメチルアミノピリジンを示す。

[0155]

Moreover, "DBN" used as a basic compound shows 1,5- diazabicyclo [4.3.0] non- 5-ene, and "DMAP" shows 4 -N,N- dimethylamino pyridine.

【0156】

このポジ型フォトレジスト組成物を、スピノコーテーを用いて、

[0156]

It applies this positive type photo-resist composition uniformly on silicon wafer which

ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー上に均一に塗布し、120°Cで90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.4 μmのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、KrFエキシマレーザーステッパー（NA: 0.63）を用い透過率6%のハーフトーンコンタクトホール用マスクを使用してパターン露光し、露光後すぐに90°Cで90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液で23°C、60秒間現像し、30秒間純水にてリーンスした後乾燥した。

【0157】

得られたパターンを走査型電子顕微鏡にて観察し、下記のようにレジストの性能を評価した。

【0158】

感度は、マスク上の径0.22 μmのコンタクトホールが径0.18 μmのパターンを与える最小露光エネルギー（最小露光量）で決定した。

【0159】

限界解像力は、この最小露光量で解像できる限界解像力（コンタクトホール径: μm）で表した。

performed hexamethyldisilazane treatment using spin-coater, it performed heat drying on hotplate for 90 seconds at 120 degrees C, and formed 0.4 micrometer resist membrane.

It made pattern exposure using mask for half-tone contact holes of 6% of transmittances using KrF excimer laser stepper (NA: 0.63), and heated on hotplate for 90 seconds at 90 degrees C immediately after exposure to this resist membrane.

Furthermore, it developed 23 degrees C for 60 seconds in tetramethyl ammonium hydro oxide aqueous solution 2.38%, and it dried, after rinsing with purified water for 30 seconds.

【0157】

It observed obtained pattern with scanning electron microscope, and evaluated capability of resist as follows.

【0158】

Contact hole of 0.22 micrometer of diameters on mask decided sensitivity by the minimum exposure energy (the minimum exposure amount) which gives pattern which is 0.18 micrometer of diameters.

【0159】

It expressed marginal resolving power with marginal resolving power (diameter of contact hole: micrometer) resolvable with this minimum exposure amount.

【0160】

現像欠陥については、6インチシリコンウェハー上にポジ型フォトレジスト組成物を塗布し、上記と同様に露光、現像し、得られたパターン上の現像欠陥に対応する異物の数を測定し、現像欠陥の数が非常に少ないものを◎、少ないものを○、多いものを×とした。

[0160]

About image development defect, it applied positive type photo-resist composition on 6 inch silicon wafer, it exposed and developed in the same manner to the above, and measured the number of foreign materials corresponding to image development defect on obtained pattern, and it made DOUBLE-CIRCLE and few things to CIRCLE, and the number of image development defects made many things * for very few things.

【0161】

リニアリティは、マスクパターンがどの程度忠実に転写されるかを表す。マスクパターン（マスク上のコンタクトホール径）を横軸に、パターン転写サイズ（得られたコンタクトホール径）を縦軸にした場合、傾きが1に近いほどリニアリティが高いことを表す。

[0161]

Linearity means faithfully how much mask pattern is transferred.
When axis of abscissa is set as mask pattern (diameter of contact hole on mask) and axis of ordinate is set as pattern transfer size (obtained diameter of contact hole), it expresses that linearity is so high that gradient is close to 1.

【0162】

ドライエッティング耐性：シリコンウェハー上にポジ型フォトレジスト組成物を塗布し、ベイクし、DES-215R活性イオンエッチャーチャーをプラズマシステムとして用いてエッティングした。エッティング条件は、150W、10°C、20mmTorr、使用ガスは10sccm酸素ガスと40sccmCF₄ガスの混合ガスであった。エッティング

[0162]

Dry etching resistance: It applied and made bake of the positive type photo-resist composition on silicon wafer, and etched, using DES-215R active ion etcher as a plasma system.

Etching conditions were 150W, 10 degrees C, and 20 mmTorr, and gas used was mixed gas of 10-sccm oxygen gas and 40sccmCF₄ gas.

Etching rate set to 1.00 value of resist of novolak base etched on these conditions, and evaluated it by the relative value.

速度は、同条件下でエッチング
したノボラックベースのレジス
トの値を 1.00 とし、その相
対値にて評価した。数値が 1.
0 に近づいているものが良好な
ものとなる。結果を表 3 に示
した。

【0163】

[0163]

【表 3】

[TABLE 3]

表 3

	限界解像力 (μm)	現像欠陥	リニアリティ	トライエッティング 耐性	感度 (mJ/cm^2)
実施例 1	0.14	◎	1.03	1.07	47
実施例 2	0.15	◎	1.02	1.06	49
実施例 3	0.14	◎	1.04	1.06	46
実施例 4	0.14	◎	1.03	1.05	48
実施例 5	0.15	◎	1.02	1.06	48
実施例 6	0.15	◎	1.02	1.06	46
実施例 7	0.14	◎	1.04	1.05	47
実施例 8	0.14	◎	1.03	1.06	47
実施例 9	0.15	◎	1.03	1.05	46
実施例 10	0.14	◎	1.04	1.07	49
実施例 11	0.15	◎	1.19	1.06	48
実施例 12	0.14	◎	1.21	1.07	49
比較例 1	0.17	○	1.28	1.35	73

Table 3

Example 1

Example 2

Example 3

Example 4

Example 5

Example 6

Example 7

Example 8

Example 9

Example 10

Example 11

Example 12**Comparative Example 1****Marginal resolving power (micrometer)****Image development defect****Linearity****Dry etching resistance****Sensitivity (mj/cm²)****【0164】**

上記表3に示すように、本発明に係わるポジ型フォトレジスト組成物は、限界解像力に優れ、現像欠陥が非常に少なく、且つリニアリティ、ドライエッキング耐性が良好である。

[0164]

Positive type photo-resist composition concerning this invention as shown in the above-mentioned table 3 is superior in marginal resolving power, and there are very few image development defects, and linearity and its dry etching resistance are good.

【0165】**[0165]****【発明の効果】**

本発明に係わるポジ型フォトレジスト組成物は、上記一般式(I)、(II)及び(III)で表される繰り返し単位を有する酸分解性ポリマー(a)を含有することにより、優れた限界解像力を有し、現像欠陥が非常に少なく、且つリニアリティ、ドライエッキング耐性が良好である。

[ADVANTAGE OF THE INVENTION]

By containing acidolyses property polymer (a) which has repeating unit expressed with above-mentioned general formula (I) and (II) and (III), positive type photo-resist composition concerning this invention has outstanding marginal resolving power, and there are very few image development defects, and linearity and its dry etching resistance are good.

THOMSON DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Thomson Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our website:

"THOMSONDERWENT.COM" (English)

"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)